



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA
NÚCLEO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO
REGIONAL E MEIO AMBIENTE

DINÂMICA DO CROMO EM UM ECOSISTEMA AQUÁTICO SOB
INFLUÊNCIA DE EFLUENTES DE CURTUME NA SUB-BACIA DO
RIO CANDEIAS, RONDÔNIA

EDUARDO ARAUJO DE SOUSA

Porto Velho (RO)

2015



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA
NÚCLEO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO
REGIONAL E MEIO AMBIENTE

DINÂMICA DO CROMO EM UM ECOSISTEMA AQUÁTICO SOB
INFLUÊNCIA DE EFLUENTES DE CURTUME NA SUB-BACIA DO
RIO CANDEIAS, RONDÔNIA

EDUARDO ARAUJO DE SOUSA

Orientador: Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos

Dissertação de mestrado apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, área de concentração em Biogeoquímica Ambiental, para obtenção do Título de Mestre em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente.

Porto Velho (RO)

2015

FICHA CATALOGRÁFICA


S725d	<p>Sousa, Eduardo Araújo de</p> <p>Dinâmica do cromo em um ecossistema aquático sob influência de efluentes de curtume na sub-bacia do Rio Candeias, Rondônia./ Eduardo Araújo de Sousa. Porto Velho, Rondônia, 2015. 62 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional) – Universidade Federal de Rondônia/UNIR.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos</p> <p>1. Contaminação ambiental. 2. Efluente industrial. 3. Metanogênese. 4. Rios amazônicos. I. Bastos, Wanderley Rodrigues. II. Título.</p> <p>CDU: 504</p>
-------	---

Bibliotecária Responsável: Cristiane Marina Teixeira Girard/ CRB 11-897

EDUARDO ARAUJO DE SOUSA

**DINÂMICA DO CROMO EM UM ECOSISTEMA AQUÁTICO SOB
INFLUÊNCIA DE EFLUENTES DE CURTUME NA SUB-BACIA DO
RIO CANDEIAS, RONDÔNIA**

Comissão Examinadora



Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos (orientador)

Universidade Federal de Rondônia

Prof. Dr. Caetano Chang Dorea (examinador externo)

Universidade Laval (Canadá)



Prof. Dr. Vanderlei Maniesi (examinador)

Universidade Federal de Rondônia

Prof. Dr. Angelo Gilberto Manzatto (suplente)

Universidade Federal de Rondônia

Porto Velho, 17 de Agosto de 2015

Resultado _____

Aprovado

AGRADECIMENTOS

Quero aqui agradecer primeiramente à minha família, em especial aos meus pais, que me doutrinaram e me fizeram entender que somente a partir da vontade própria e do ganho de conhecimento, se pode atingir e chegar aos sonhos mais difíceis de se realizarem. Aos meus tios, tias e minha amada vozinha, que sempre viram e veem em mim um potencial de crescimento, mesmo as vezes quando eu próprio não acredito em mim, pelo fato de ver as injustiças e as coisas más que o mundo oferece todos os dias.

Agradecer e muito à minha amada companheira, e certamente minha futura esposa, Débora. Quero agradecer-lhe por todos os momentos de felicidade que me proporciona, pois estar com ela, significa tudo pra mim. Ela sempre tem uma palavra certa a me oferecer, seja nos momentos de alegrias ou de tristeza. Não vejo o meu futuro sem ela, e creio que o livro da nossa vida ainda se encontra nas primeiras páginas. Quero aproveitar aqui e me desculpar com ela, pelos momentos de teimosias e chateações que as vezes eu proporciono.

Agradecer minha irmãzinha Aline, que me suporta e muito. Espero que você possa ser muito feliz também como “bióloga de mata”, continue focada nos seus planos que tudo dará certo. Também ao meu irmão Tiago, que mesmo vivendo um pouco afastado de mim, me ajuda nos momentos em que preciso. Espero que você atinja suas metas e viva bem com a sua família.

Um agradecimento especial ao professor Dr. Wanderley Bastos, por me acolher no seu grupo de pesquisa. Nunca vou esquecer de sua generosidade em me aceitar no grupo, em um momento em que o grupo de pesquisa se encontrava completo. Já são 3 anos de parceria (graduação e mestrado) e, durante esse tempo aprendi muitas coisas na área das ciências e também da vida. Admiro muito sua humildade, paciência e capacidade de atender a todos que necessitam de seus favores, pois não é à toa que a maioria das pessoas que o conhece, propagam coisas boas sobre ele.

Quero agradecer também ao grupo de pesquisa do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer, em especial ao Walkimar que sempre está à disposição quando preciso de seus auxílios (as vezes p... da vida, mas à disposição). Ao Cléber e Dario por me ajudarem nas coletas das amostras deste trabalho, ao Ígor por sempre me auxiliar na questão dos mapas; Cristina por me dar dicas sobre o uso do espectrofotômetro; ao Márcio

(grande) por sempre me incentivar a conhecer coisas novas e estudar fora (numa dessas eu fui), além de auxiliar na construção de artigos científicos. Não posso deixar de agradecer também à Marília, Leidiane, Andressa, Ivan, Denilça, Célia, Joiada, seu Antônio e prof Gil, pelas conversas amistosas e científicas. O caráter de todos vocês torna o nosso grupo de pesquisa diferenciado.

Um agradecimento especial ao prof. Dr. Caetano Dorea, pela oportunidade que me deu de estagiar no laboratório do seu grupo de pesquisa no Canadá. Foi muito bom ter essa experiência de contato com um grupo de pesquisa fora do Brasil, espero que possamos continuar “linkados” e que possamos realizar futuras pesquisas. Aproveitar e agradecer também ao Felix e ao Jean-Mathieu, por serem atenciosos e solícitos aos meus questionamentos durante o estágio.

Quero agradecer aos amigos de classe da pós graduação. Ao Aragão, por ser solícito e atencioso quando precisei de sua ajuda, muito obrigado Aragão. À Jamile, pelas conversas amistosas e científicas que tínhamos. À Suelen, pelas conversas divertidas, grande Suelen. Ao Erick, Tatiane, Lorena, Taís, Bené e demais, espero que tenhamos sucesso em nossas vidas acadêmicas.

Um agradecimento também aos meus amigos da universidade, só gente de futuro brilhante: Sony, Calixtão, Dandhi, Said, João, Portuga, Paulo, Passarini, Aniel e Késid (Tufão). Foram muitos momentos divertidos que passamos juntos, no qual ficará marcado pra sempre em minha vida. Espero que vocês tomem um rumo bom na vida de vocês.

Claro que existem várias pessoas a quem deveria agradecer, mas no momento são estas que vêm na minha cabeça. Mas quero muito agradecer a todos que estiveram comigo durante essa jornada.

“Não importa quanto a vida possa ser ruim,
sempre existe algo que você pode fazer, e triunfar.
Enquanto há vida, há esperança.” – Stephen Hawking

Dedico à minha família e à minha amada
companheira Débora de Castro

RESUMO

Atualmente, o estado de Rondônia tem como principal atividade econômica a agropecuária. Paralelamente, outra atividade que vem crescendo graças à agropecuária é o curtimento de couro, no qual trabalha no processamento do couro cru até o couro curtido, matéria prima para a produção de calçados, bolsas e carteiras. Durante o processo de curtimento, um efluente líquido rico em cromo e outros contaminantes é formado, e geralmente tal produto não é tratado devidamente e na maioria das vezes é descartado no ambiente. Na sub-bacia do rio Candeias, mais precisamente no baixo rio Candeias, existem dois curtumes instalados na margem esquerda, e os efluentes produzidos pelos dois curtumes são lançados para dentro do rio e isso pode acarretar na contaminação do ambiente aquático, podendo trazer danos ao ecossistema local e para a saúde da população de Candeias do Jamari. Portanto, o objetivo do estudo foi de avaliar os níveis de cromo em matrizes ambientais sob influência dos efluentes de curtumes do rio Candeias, com o intuito de verificar a qualidade do ambiente em relação aos limiares ambientais estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), verificar a distribuição do cromo em relação aos períodos de coleta, calcular os índices de geoacumulação e simular os efeitos da maior concentração de cromo obtida no sedimento sobre a atividade metanogênica das bactérias. Foram coletadas amostras de água, sedimento de fundo e material particulado em suspensão (MPS) para a avaliação dos níveis de cromo em dois períodos distintos (enchente e águas baixas). O desenho amostral compreendeu pontos a montante e jusante dos lançamentos, na área de lançamento e nos dois tributários (rio das Garças e rio Preto). Para a extração química do cromo nas amostras, foram utilizados reagentes ácidos. Para a quantificação do cromo, foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica por chama. Para a simulação dos efeitos do cromo sobre a atividade metanogênica de bactérias, foi utilizado um lodo obtido a partir de um efluente sintético de curtume, no qual foi adicionado às amostras de sedimento de lago na proporção desejável. A medição da atividade metanogênica foi realizada por um sistema de medição de pressão. Baseado nos limiares ambientais estabelecidos pelo CONAMA para água e sedimento, as amostras do rio Candeias se apresentaram dentro dos valores permitidos, exceto para o ponto TA1 no período de águas baixas, que teve seus valores em 1,5 e 6,1 vezes acima do permitido na amostra de água e sedimento de fundo, respectivamente. Foi observado que houve um enriquecimento significativo de cromo no MPS durante o período de águas baixas, enquanto no sedimento de fundo, o índice de geoacumulação mostrou uma redução no grau de enriquecimento no mesmo período. Tal comportamento parece estar relacionado com o pulso de inundação do rio, que promove um maior transporte do elemento nos períodos de maior vazão, promovendo a dispersão do cromo lançado no rio via curtumes. O valor de 549,33 mg/kg encontrado no sedimento de fundo do ponto TA1 durante o período de águas baixas, mostrou que afeta negativamente a atividade metanogênica de bactérias, em relação a amostras não expostas a tal concentração.

Palavras-chave: Contaminação ambiental, Produção de couro, Lançamento de efluentes, Metanogênese, Rios amazônicos.

ABSTRACT

Currently, the state of Rondônia has agriculture and livestock as main economic activities. At the same time, another economic activity that is growing thanks to livestock is leather production, which works processing the rawhide until tanned leather or soft leather, for the production of bags, shoes and wallets. During the tanning process, an effluent rich in chromium is formed, and generally, this effluent is not treated adequately and dumped into the rivers. In Down Candeias River has two tanneries planted in left margin that releases effluent into the river. May this releases can affect the environmental health of Candeias River and public health of Candeias do Jamari City. Thus, this study assessed chromium levels in environmental samples under influence of tanning effluents in Candeias River, aiming to verify the environmental quality following the environmental thresholds established by Brazilian National Environment Council (CONAMA), to verify the chromium distribution in different seasons, to calculate the geoaccumulation index and to simulate the effects on methanogenesis in sediments exposed to high concentration of chromium. Samples of water, suspended particles (SP) and bottom sediment were collected for the assessment of chromium levels in two different periods (flood and dry season). The sampling design covered sites in the upstream and downstream of discharge area, discharge area and two tributaries (Garças River and Preto River). To chromium chemical extraction, was used acids reagents. To quantify the chromium levels, was used the flame atomic absorption spectrometry technique. To simulate the chromium effects on bacterial methanogenesis, it was used a sludge obtained from a synthetic effluent, which was added in the sediment samples from lake, in desirable quantities. Based on Brazilian environmental thresholds for water and sediments, samples of Candeias River are within environmental standards, except at point TA1 during the dry season, which had values of 1.5 and 6.1 times higher than threshold value in water and sediment samples, respectively. It was observed a chromium enrichment in SP in dry season, while the bottom sediment showed a decrease in chromium enrichment in the same season, according geoaccumulation index. This behavior can be related to Candeias River flood pulse, transporting the chromium in seasons with highest flow rate, causing a dispersion of chromium along the river. The chromium concentration obtained in TA1 site (549.33 mg/kg) in the dry season, affected negatively the bacterial methanogenesis, in relation to samples not exposed to high chromium concentrations.

Keywords: Environmental contamination, Leather production, Effluent releases, Methanogenesis, Amazonian rivers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Lista de figuras

Figura 1. Quantidade de couro cru inteiro bovino adquirido para curtimento em Rondônia.	19
Figura 2. Representação estrutural do couro após curtimento com cromo.	22
Figura 3. Insumos utilizados e efluentes gerados na produção de couro.	24
Figura 4. Valores estimados da quantidade de água residual gerada (m ³) na produção de couro do Estado de Rondônia entre os trimestres Abril-Junho/2012 a Outubro-Dezembro/2014.	25
Figura 5. Visão geral da área de coleta de amostras ambientais (água, sedimento de fundo e MPS) sob influência de curtumes na sub-bacia do baixo rio Candeias.	34
Figura 6. Tubulações de lançamentos de efluentes do curtume TA1 (A) e TA2 (B) para dentro do rio Candeias.	35
Figura 7. Drega retirando areia do fundo do rio Candeias.	35
Figura 8. Coleta de sedimento de fundo com o auxílio de coletor pontual (drega de Van Veen).	36
Figura 9. Coleta de água com o uso de garrafas de polietileno (PET) de 2,0 L.	37
Figura 10. Sistema de filtração a vácuo (A) e membranas de acetato de celulose (B) com amostras de MPS.	37
Figura 11. Sistema de peneiração a úmido (A) e secagem de amostras de sedimento (B e C) em estufa.	38
Figura 12. Processo de extração química ácida de cromo em amostras de sedimento de fundo.	39
Figura 13. Processo de extração química ácida de cromo em amostras de água fração total.	40
Figura 14. Sistema de medição de biogás. A – medidor Oxitop® OC 100, B – garrafa com medidor de pressão acoplada e amostra de sedimento e C – amostras submersas em água a 35 °C.	42
Figura 15. Boxplots referentes aos valores de cromo, em escala logarítmica, obtidos a partir de amostras de sedimento de fundo, coletadas na sub-bacia do baixo rio Candeias em dois períodos distintos (enchente e águas baixas).	45
Figura 16. Boxplots referentes aos valores de cromo, em escala logarítmica, obtidos em fração total de amostras de água da sub-bacia do baixo rio Candeias, coletadas em períodos distintos (enchente e águas baixas).	46

Figura 17. Boxplots dos valores de cromo, em escala logarítmica, de material particulado em suspensão (MPS) obtidos de amostras de água da sub-bacia do baixo rio Candeias, coletadas em dois períodos distintos (enchente e águas baixas).	48
Figura 18. Curvas de produção de metano (mL) de comunidade bacteriana anaeróbica de sedimento de fundo, não exposta e exposta a diferentes substratos (lodo com cromo e sem cromo).	49
Lista de tabelas	
Tabela 1. Recuperações percentuais obtidas a partir do uso da amostra certificada SS2 (sedimento e MPS) e de adição de padrão de cromo (água), além dos limites de detecção para cada matriz.	43
Tabela 2. Concentrações de cromo (mg/kg em peso seco) em amostras de sedimentos de fundo de 11 pontos da sub-bacia do baixo rio Candeias e valor máximo permitido (VMP) pelo CONAMA (2012).	44
Tabela 3. Índices de geoacumulação obtidos em amostras de sedimento de fundo do rio Candeias coletadas em período de enchente e águas baixas.	45
Tabela 4. Concentrações de cromo (µg/L) em fração total de amostras de água de 11 pontos da sub-bacia do baixo rio Candeias e valor máximo permitido (VMP) (CONAMA, 2005).	46
Tabela 5. Concentrações de cromo (mg/kg em peso seco) em amostras de material particulado em suspensão coletadas na sub-bacia do baixo rio Candeias. <LDT = abaixo do limite de detecção da técnica; AP = amostra perdida.	47

Lista de abreviaturas

<LDT	Abaixo do limite de detecção da técnica
°C	Graus <i>Celsius</i>
µg/L	Microgramas por litro
AAS	Atomic absorption espectrofotometry – Espectrofotômetro de absorção atômica
ABDI	Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial
Al	Alumínio
AP	Amostra perdida
APHA	American Public Health Association – Associação Americana de Saúde Pública
<i>Bn</i>	Valor de <i>Background</i>
Cd	Cádmio
CICB	Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
<i>Cn</i>	Concentração do elemento na amostra
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
CR	Rio Candeias
Cr III	Cromo trivalente
Cr VI	Cromo hexavalente
Cu	Cobre
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda química de oxigênio
EUA	Estados Unidos da América
g	Gramas
GR	Rio das Garças
HCl	Ácido Clorídrico
HCl:HNO ₃ [3:1]	Solução de água régia na proporção 3:1 [HCl:HNO ₃]
HNO ₃	Ácido Nítrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDARON	Agência de Defesa Sanitária Agrosilvopastoril do Estado de Rondônia
Igeo	Índice de geoacumulação

L	Litros
Ld	Lodo
\log_2	Logaritmo na base 2
m/m	Massa por massa
m^3	Metro cúbico
$m^3.s^{-1}$	Metro cúbico por segundo
mg/L	Miligrama por litro
mg/kg	Miligrama por quilograma
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MPS	Material particulado em suspensão
N	Normal (normalidade)
PET	Polietileno
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
ppm	Partes por milhão
PR	Rio Preto
RO	Rondônia
RS	Rio Grande do Sul
Sd	Sedimento
SS	Sólidos em suspensão
TA	Curtume
TSS	Total de Sólidos em Suspensão
VMP	Valor Máximo Permitido

Sumário

INTRODUÇÃO	17
1. REVISÃO DE LITERATURA.....	18
1.1. A PRODUÇÃO DE COURO NO ESTADO DE RONDÔNIA	18
1.2. PRODUÇÃO DE COURO E A FORMAÇÃO DE EFLUENTES.....	19
1.2.1. Ribeira.....	20
1.2.2. Curtimento.....	21
1.2.3. Acabamento	22
1.3. OS IMPACTOS DOS CURTUMES E OS RISCOS DO CROMO SOBRE O MEIO AMBIENTE E SAÚDE PÚBLICA.....	25
1.4. TÉCNICAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME	29
2. OBJETIVOS.....	33
2.1. OBJETIVO GERAL	33
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1. ÁREA DE ESTUDO.....	34
3.2. COLETA DAS AMOSTRAS	36
3.2.1. Sedimento de fundo.....	36
3.2.2. Água.....	36
3.2.3. Material particulado em suspensão (MPS)	37
3.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE	38
3.3.1. Sedimento de fundo.....	38
3.3.2. Água.....	39
3.3.3. Material particulado em suspensão (MPS)	40
3.4. ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (Igeo)	40
3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA	41
3.6. CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO	41

3.7. SIMULAÇÃO DOS EFEITOS DO CROMO SOBRE A COMUNIDADE DE BACTÉRIAS ANAERÓBICAS	41
3.7.1. Efluente sintético de curtume e lodo.....	41
3.7.2. Medição da atividade metanogênica.....	42
4. RESULTADOS.....	43
4.1. CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO	43
4.2. SEDIMENTOS DE FUNDO	43
4.3. ÁGUA	45
4.4. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)	47
4.5. EFEITO DO CROMO SOBRE A ATIVIDADE METANOGENICA DE BACTÉRIAS	48
5. DISCUSSÃO	49
CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	57

INTRODUÇÃO

O cromo é um elemento químico localizado na tabela periódica no grupo dos metais. As formas mais estáveis do elemento no ambiente são o cromo trivalente (Cr III) e o cromo hexavalente (Cr VI). Dependendo da sua forma química, o cromo pode ser considerado um elemento essencial (microelemento) ou pode ser um agente com potencial tóxico e carcinogênico. O Cr III é essencial para os organismos vivos atuando no metabolismo da glicose (O'FLAHERTY, 1993). Antagonicamente, o Cr VI é um elemento tóxico e com reconhecida capacidade carcinogênica devido a sua grande capacidade de adentrar membranas biológicas e formar radicais livres (MYERS, 2012).

A disponibilização de cromo para o ambiente pode ser a partir de fontes naturais e/ou antropogênicas. A primeira fonte é caracterizada por processos de intemperismo e erosão de rochas com minerais ricos em cromo, como piroxênios, e a segunda por efluentes originados por atividades industriais e domésticas (BOUROTTE et al., 2009; PEREIRA et al., 2012). Entre as principais fontes antropogênicas de emissão de cromo para o ambiente, é dado um grande destaque ao curtimento de couro. Tal atividade, durante o percurso do processo de curtimento gera uma grande quantidade de efluente líquido rico em matéria orgânica, sulfitos, cloretos, sais de amônia e cromo (GODECKE et al., 2012). Parte dos curtumes não realizam um tratamento prévio ou eficiente dos efluentes e geralmente os lançam em corpos hídricos, o que pode acarretar em contaminação do ecossistema aquático e consequentes problemas de saúde pública e ambiental.

O rio Candeias é um rio pertencente à bacia do rio Jamari, geograficamente localizado no estado de Rondônia. A nascente desse rio se localiza na região central do estado, mais precisamente no município de Campo Novo de Rondônia, na porção norte do Parque Nacional de Pacaás Novos. No baixo rio Candeias, região que delimita os municípios de Candeias do Jamari e Porto Velho, existem dois curtumes de *wet-blue* instalados à sua margem esquerda, que descartam dentro do rio os efluentes líquidos originados na prática do curtimento. Atualmente, é relativamente baixa a quantidade de estudos sobre os possíveis impactos ambientais na região causados pelos descartes de efluentes destes curtumes (*e.g.* RODRIGUES, 2006; MARTINS, 2009; BAPTISTA, 2012), sendo que a maioria dos estudos relacionados a este tema se concentra na região sul-sudeste do Brasil (*e.g.* JORDÃO et al., 1998; RODRIGUES et al., 2009; PEREIRA et al., 2012).

Diante tal fato, vê-se uma preocupação, em escala regional, relacionada a saúde ambiental e humana. Pois atualmente a pecuária vem crescendo e invadindo a região amazônica, o que consequentemente pode acarretar no aumento do número de curtumes instalados às margens de rios e igarapés. Demonstrando esse fato em números, em Rondônia somente durante o quarto trimestre de 2014 foram abatidas 521.228 cabeças de gado bovino, o que faz com que o estado se destaque na sétima posição do *ranking* dos estados que mais produzem carne bovina no Brasil (IBGE, 2014). A consequência de tal atividade reflete positivamente no fornecimento da matéria-prima utilizada nos curtumes, ou seja, o couro verde (cru).

Visto o crescimento da pecuária no estado de Rondônia e a deficiência de dados gequímicos de solos, sedimentos de fundo e águas sob influência de curtumes, vê-se ainda maior necessidade da realização desse tipo de estudo. Pois dados desse tipo permitem conhecer a distribuição e o destino dos contaminantes lançados pelos curtumes, além de servir como parâmetros para estudos ecológicos e de contaminação ambiental (PFEIFFER et al., 1982; SZALINSKA et al., 2010).

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1. A PRODUÇÃO DE COURO NO ESTADO DE RONDÔNIA

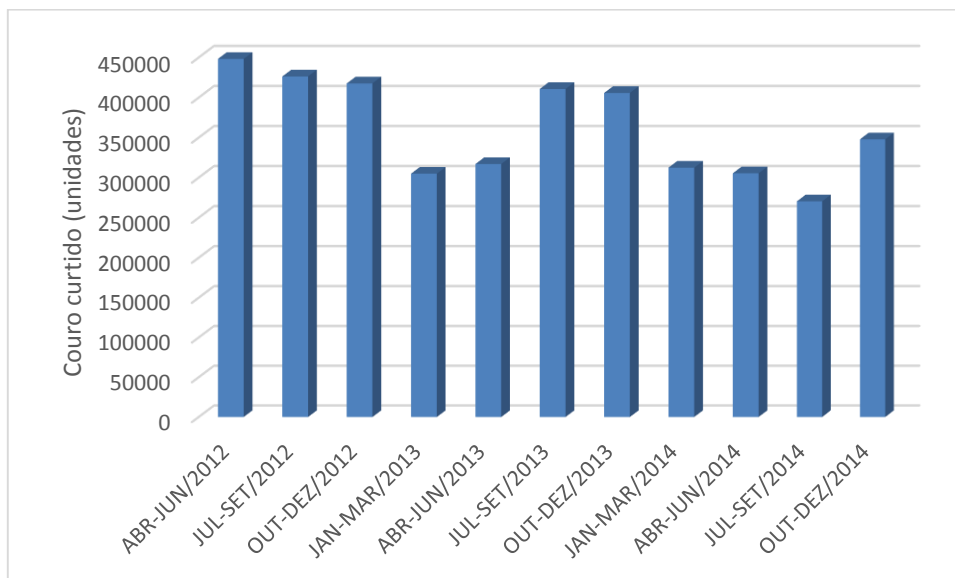
O estado de Rondônia é caracterizado como um dos principais polos de criação de gado da América, tudo isso devido às políticas públicas do governo estadual que incentivam o crescimento da pecuária na região, tanto que o próprio governo estadual o denomina como o “Estado Natural da Pecuária”. O estado possui um rebanho com um total de 12.750.619 cabeças de gado, sendo 69,68% referente ao gado de corte e 30,26% ao gado leiteiro segundo dados do IDARON (RONDÔNIA, 2014) e figura como um dos principais produtores e exportadores de carne bovina do Brasil (IBGE, 2014).

Paralelamente a isso, a produção de couro no estado também vem mostrando grande força. E esse potencial de produção vem chamando a atenção de grandes indústrias do centro-sul brasileiro, que utilizam o couro como matéria prima, e veem na pecuária de corte rondoniense um excelente capital para o crescimento da atividade. Atualmente, Rondônia conta com 5 curtumes em processo de operação, sendo dois em Porto Velho, um em Presidente Médici, um em Cacoal e um em Colorado D'Oeste.

A produção de couro em Rondônia ainda não ocupa lugar de destaque no cenário nacional. De acordo com dados do IBGE referentes ao quarto trimestre de 2014, Rondônia con-

tribuiu com 3,91% da produção de couro curtido brasileiro e sua participação na exportação de couro nacional foi menor que 0,1% no ano de 2014 (CICB, 2014). A Figura 1 mostra uma série histórica da aquisição de couro cru inteiro para curtimento em Rondônia dos últimos nove trimestres publicados pelo IBGE.

Figura 1. Quantidade de couro cru inteiro bovino adquirido para curtimento em Rondônia.



Fonte: IBGE (2014).

Durante esse período, a produção média de couro foi em torno de 360 mil unidades de couros por trimestre, ficando bem distante das quantidades adquiridas pelos maiores produtores como Mato Grosso e Mato Grosso do Sul que giram em torno de 1.5 milhão e 1.1 milhão de couros por trimestre respectivamente (IBGE, 2014). Apesar de apresentar uma oscilação na produção nos últimos trimestres e de não figurar entre os maiores produtores de couro do país, o governo de Rondônia vê grandes oportunidades de lucro nessa atividade e incentiva a produção de couro no estado. O couro rondoniense tem chamado a atenção de médios e grandes importadores do produto como é o caso de Bangladesh, Hong Kong, Mianmar, Itália, China e dos Estados Unidos que utilizam a matéria prima no estofamento de móveis, o que pode resultar na injeção de milhões de dólares no PIB estadual (RONDÔNIA, 2015).

1.2. PRODUÇÃO DE COURO E A FORMAÇÃO DE EFLUENTES

O principal objetivo de um processamento integrado de produção de couro é a transformação do couro cru, que é um material putrescível e de grande susceptibilidade às ações bacterianas, em um couro acabado que é altamente resistente às ações físicas e biológicas e

que esteja apto para ser utilizado como *commodity* pelas indústrias que utilizam o couro como matéria-prima. Para isso, um longo e demorado processo é realizado, no qual utiliza diversos compostos químicos e operações mecânicas para que se obtenha um couro acabado de boa qualidade (GONÇALVES, 2007).

A cadeia produtiva de couro no Brasil é heterogênea em relação ao seu produto final, existindo fábricas (curtumes) que integram todos os estágios de produção do couro e outras que realizam a produção por partes. Tais tipos de produção de couro são: **curtume de *wet-blue*** – que realiza os processos iniciais desde o couro cru até o curtimento com cromo, o que dá uma cor azulada e aparência molhada às peles; **curtume de semi-acabado** – que utiliza o *wet-blue* e o transforma em couro semi-acabado (*crust*); **curtume de acabamento** – que transforma o *crust* em couro acabado (*commodity*); **curtume integrado** – realiza todo o processo desde o couro cru até o acabado (ABDI, 2011).

Em relação à formação de efluentes, o início do processo (*wet-blue*) é responsável pela produção de 85% do total dos efluentes oriundos do processo de produção do couro (ABDI, 2011). Estima-se que a produção global de efluentes líquidos de curtumes gire em torno de 300 a 500 bilhões de litros por ano (RAO et al., 2003). Tais efluentes também são os que mais causam preocupações ambientais devido os contaminantes que os compõem, no qual tem maior destaque o cromo (GOMES et al., 2011).

O cromo é utilizado em forma de sal como agente curtente. Além dele, existem outros tipos de agentes curtentes como os taninos vegetais e sintéticos. Porém, as aplicações dos sais de cromo estão presentes em 90% da produção mundial de couro, devido seu menor valor e maior eficiência em comparação com os demais taninos (FREITAS, 2007; HOCH et al., 2009; GOMES et al., 2011).

O processo integrado da produção de couro é basicamente dividido em três estágios, sendo elas: ribeira, curtimento e acabamento (PACHECO, 2005). Cada estágio possui diferentes funções e formas de trabalho dentro da cadeia produtiva do couro, podendo algumas depender de processos químicos e outras de processos mecânicos.

1.2.1. Ribeira

A ribeira é o estágio inicial da produção, no qual recebe a pele do animal recém-abatido. A primeira fase da ribeira é o remolho, que tem por objetivo reidratar quimicamente a pele com a utilização de grande quantidade de água e de produtos auxiliares como tensoati-

vos, enzimas e produtos alcalinos, além de bactericidas que impeçam a putrefação da pele. Em seguida ocorrem a depilação e o caleiro, onde o primeiro é realizado com a adição de sulfeto de sódio e aminas, compostos responsáveis pela eliminação dos pêlos e da camada epidérmica. O segundo é realizado com a adição de cal (hidróxido de cálcio) que têm o objetivo de inchar as peles através da absorção de água e prepará-las para as fases seguintes. O descarnar e divisão são as fases responsáveis pela retirada dos materiais desnecessários (gorduras e restos de músculos) aderidos à pele e à separação da camada flor (camada superior da pele) da raspa (camada inferior da pele) através de um corte transversal, respectivamente (RAO et al., 2003; GONÇALVES, 2007; GODECKE et al., 2012).

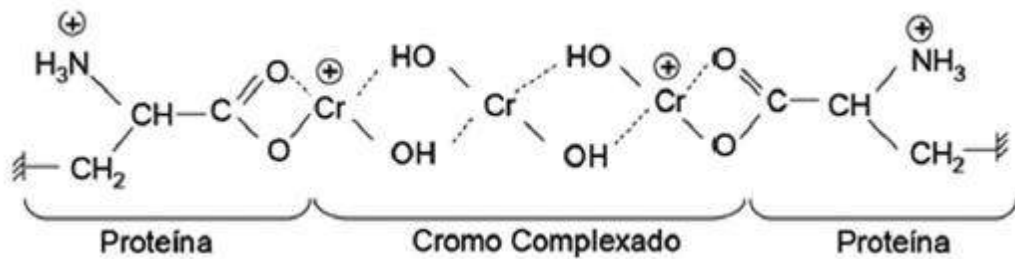
1.2.2. Curtimento

O curtimento é o estágio de produção que é responsável por transformar a pele em couro preservável e durável. Nesse estágio, a primeira fase é a desencalagem que tem por objetivo remover o cálcio impregnado na pele durante o processo de caleiro, para que o mesmo não prejudique a ação dos agentes curtentes nas etapas seguintes. Para isso são utilizados agentes desencalantes como sulfato de amônia, bissulfito de sódio e dióxido de carbono (FREITAS, 2007; GONÇALVES, 2007).

Em seguida ocorre a purga, no qual são adicionadas enzimas proteolíticas que possuem a função de atuar sobre os restos fibrosos da pele, o que dá uma característica mais flexível e leve ao material. O píquel é a fase que prepara a pele para o processo de curtimento, no qual utiliza sais como o cloreto de sódio, que possui função de impedir o intrumescimento da pele, e ácidos como o ácido sulfúrico, que diminui o pH da pele, preparando-a para o curtimento (FREITAS, 2007; GONÇALVES, 2007).

Até a fase de píquel, a pele ainda pode ser putrescível, tal característica só será perdida após a fase de curtimento. No curtimento são utilizados os agentes curtentes, no qual se destacam os sais de cromo. Entre os principais sais utilizados têm-se o sulfato básico de cromo (III), que é utilizado em cerca de 80-90% da produção de couro mundial atualmente. Tal sal é responsável por penetrar e se incorporar às fibras do couro, através de ligações covalentes entre o cromo e proteínas das fibras (Figura 2), o que dá uma elevada estabilidade ao couro. O fim desse estágio é o enxugamento, um processo mecânico que elimina o excesso de água presente na pele. Ao fim desse estágio a pele passa a ser chamada de couro *wet-blue* (FREITAS, 2007; GONÇALVES, 2007; CHATTOPADHYAY et al., 2012; GODECKE et al., 2012).

Figura 2. Representação estrutural do couro após curtimento com cromo.



Fonte: RIBEIRO et al., 2011.

1.2.3. Acabamento

O acabamento é o estágio final do processo de produção do couro. O objetivo desse estágio é transformar o couro curtido (*wet-blue*) em matéria-prima para ser utilizada na fabricação de utensílios como calçados, bolsas, cintos, carteiras, estofamento de móveis, etc. Basicamente o acabamento é dividido em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final (PACHECO, 2005)

No acabamento molhado ocorre o rebaixamento e o recorte, processos mecânicos responsáveis por corrigir a espessura do material de acordo com a necessidade do produto final. Nessa fase é gerado um resíduo sólido (serragem) com elevada concentração de cromo oriundo do couro *wet-blue*. Em seguida ocorre a neutralização, processo responsável por neutralizar a carga catiônica do couro, que nesse momento se encontra carregada positivamente e que permite a reação com ânions livres em sua superfície. Nesse processo são utilizados neutralizantes como bicarbonato e formiato de sódio, bicarbonato de amônio, acetato e polifosfato de sódio. Depois desse processo ocorre o recurtimento, que é a fase responsável por melhorar as propriedades físicas do couro como firmeza, maciez, enchimento, tingibilidade e facilidade de acabamento. Nessa fase são utilizados recurtentes isolados ou de forma integrada, dependendo da qualidade final desejada. Entre os principais recurtentes utilizados estão os minerais (sais de cromo), os orgânicos vegetais (taninos vegetais) e os sintéticos. Após o recurtimento ocorre o tingimento, que é realizada com corantes específicos de acordo com a cor desejada. Ao fim do acabamento molhado ocorre o engraxe, processo responsável por dar maciez, flexibilidade, elasticidade e impermeabilidade ao couro. Nessa fase são utilizados óleos de origem animal, vegetal e mineral que conseguem se aderir às fibras do couro, dando-lhes as características desejáveis. Após esse processo o produto formado é denominado *crust* ou couro semi-acabado (PACHECO, 2005; GONÇALVES, 2007).

No pré-acabamento o couro passa por alguns processos mecânicos que dão a forma quase final do produto, onde o objetivo é reduzir o máximo teor de água do couro. Na primeira parte o couro passa pela secagem e acondicionamento, que são processos responsáveis por reduzir ao máximo e uniformizar a umidade do couro, respectivamente. Em seguida ocorre o amaciamento, processo responsável por desaglutinar as fibras do couro oriundo do processo de secagem, dando-lhes uma característica mais maleável. Após isso, o couro passa por um lixamento para correção de eventuais defeitos e em seguida passa pelo desempoamento, processo responsável por eliminar do couro o pó formado durante o lixamento (PACHECO, 2005; GONÇALVES, 2007)

Por fim, no acabamento o couro passa por algumas tinturas de fundo e cobertura, além de prensagens que estruturam o material de acordo com a necessidade. Em seguida ele é medido, recortado e enviado como *commodity* para as fábricas de utensílios.

Verifica-se que o processo por inteiro necessita de muitos insumos, principalmente de água. Rao et al. (2003) descrevem que a cada um quilo de couro processado, são necessários de 30 a 40 litros de água, sendo cerca de 16,5 a 23,5 L utilizados até a fase de curtimento ao cromo, o que caracteriza uma grande produção de efluentes líquidos. Diante disso e baseado nos trabalhos citados anteriormente, a Figura 3 representa o processo completo de produção de couro e os efluentes formados em cada estágio.

Estima-se que uma peça de couro cru (couro verde) pese cerca de 40 kg. Baseado nisso, nos dados de Rao et al. (2003) e nos dados de produção de couro do estado de Rondônia (Figura 1), a Figura 4 mostra os valores estimados da quantidade de água residual gerada no processo de produção de couro rondoniense até o estágio *wet-blue*. Os valores estimados indicam uma produção média de 339000 (m³) de água residual por trimestre entre o período observado (abril-junho/2012 a outubro-dezembro/2014).

Figura 3. Insumos utilizados e efluentes gerados na produção de couro.

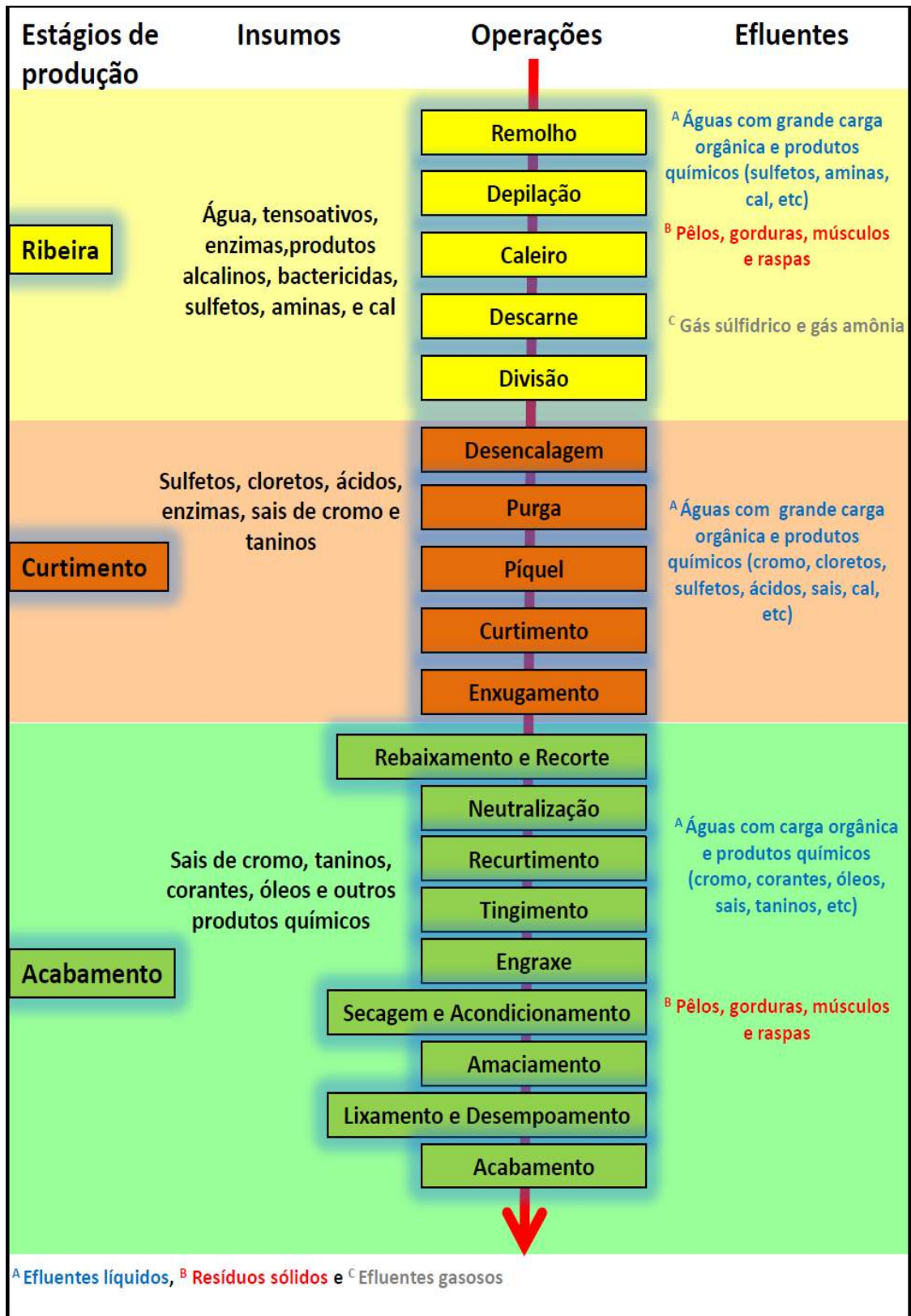
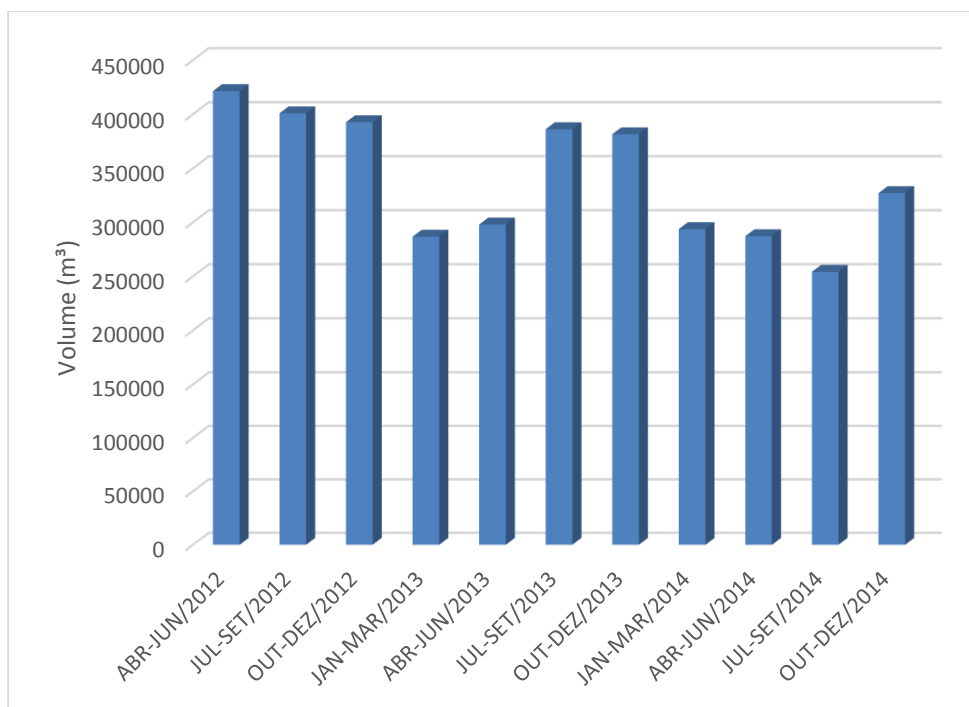


Figura 4. Valores estimados da quantidade de água residual gerada (m³) na produção de couro do Estado de Rondônia entre os trimestres Abril-Junho/2012 a Outubro-Dezembro/2014.



1.3. OS IMPACTOS DOS CURTUMES E OS RISCOS DO CROMO SOBRE O MEIO AMBIENTE E SAÚDE PÚBLICA

A destinação dos efluentes gerados durante o processo de produção do couro é um dos assuntos que causam grandes discussões entre ambientalistas e as indústrias. Pois o tratamento geralmente tem um custo elevado, girando em torno de R\$ 5.000,00 mensais em uma empresa que produz 100 mil metros quadrados de couro por mês (VASCONCELOS & PÁSCOLI, 2011), e isso somado às limitações da fiscalização por parte dos órgãos ambientais se torna um grande problema ambiental, fazendo com que grande parte dos curtumes não se atendam as normas ambientais para destinação final dos efluentes. O resultado dessa combinação é o lançamento de milhares de litros de efluentes líquidos para dentro de rios e igarapés que resultam na contaminação da água e afetam negativamente a biota aquática e saúde pública.

A legislação brasileira referente ao lançamento de efluentes em corpos hídricos é representada pela resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, complementando a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no qual estabelece as condições e os padrões do efluentes a serem lançados no corpo hídrico. A resolução estabelece que o efluente só deve ser lançado no ambiente aquático quando tiver

passado pelo devido tratamento e que o mesmo atenda as condições padrões e as exigências descritas no documento. Embora existam as leis que normatizam tais medidas para os lançamentos de efluentes, ainda é possível observar o descarte de efluentes fora dos padrões estabelecidos para dentro dos corpos hídricos.

Sabe-se que o efluente gerado durante o processo de produção do couro é rico em diversos contaminantes, e isso pode causar muitos danos à saúde ambiental e saúde pública. Entre os impactos ambientais mais relevantes causados pelos efluentes de curtumes estão as alterações físico-químicas das águas superficiais e subterrâneas que são afetadas pelos rejeitos, no qual são elevados os valores de condutividade elétrica, total de sólidos dissolvidos, demandas químicas e bioquímicas de oxigênio, turbidez, pH, sódio, nitratos, sulfatos e principalmente cromo, o que pode acarretar no desequilíbrio ecossistêmico da biota aquática presente e na perda da potabilidade de águas superficiais e subterrâneas (BRINDHA & ELANGO, 2012; GEBRU et al., 2012). Considerando tais aspectos, aqui se dará um maior destaque ao contaminante cromo, descrevendo sua dinâmica no ambiente aquático, seus efeitos sobre a biota e os riscos para a saúde pública.

Geralmente a forma química de cromo utilizada no processo de curtimento do couro está na forma trivalente (Cr III), uma forma química de baixa solubilidade em água e que é associada ao material particulado em suspensão, o que permite a rápida sedimentação do elemento quando despejado no corpo hídrico. Porém, dependendo da característica do corpo receptor do efluente, como um ambiente ácido e rico em óxidos de ferro e manganês, o cromo trivalente pode ter a sua valência alterada tornando-se o cromo hexavalente (Cr VI), que é a forma química de conhecido efeito tóxico e carcinogênico, além de ser encontrado na fração dissolvida da água, o que permite à essa forma química ficar mais tempo na coluna d'água (PAWLIKOWSKI et al., 2006; DOMINIK et al., 2007; SZALINSKA et al., 2010; MYERS, 2012). Portanto, dependendo da forma química do cromo, o mesmo pode ser depositado rapidamente nos locais onde é lançado, podendo causar um impacto ambiental em escala local ou pode percorrer longas distâncias dentro do sistema aquático podendo causar um impacto ambiental de maior abrangência.

Quanto aos efeitos do cromo sobre a biota aquática, vários estudos vêm demonstrando que cada organismo pode ter uma resposta diferente quando exposto ao metal. Portanto, as variedades de respostas dos organismos ao contaminante podem servir como parâmetros de bioindicação do contaminante no sistema aquático.

A parte basal da teia trófica de sistemas aquáticos, geralmente é resistente aos efeitos do cromo. Malik et al. (2013) avaliaram as concentrações de diversos metais pesados em plâncton de um reservatório sob influência de lançamentos de efluentes industriais, e verificaram que o Cr teve maior bioacumulação nesses microorganismos do que outros metais, dando grande importância a capacidade desse elemento bioacumular na cadeia trófica. Os autores também destacaram a importância do uso desses microorganismos como um bioindicador de poluição. Kumar et al. (2012) verificaram a resistência de cianobactérias aos efeitos do Cr VI e obtiveram interessantes resultados. O grupo de cianobactérias conseguiu resistir ao estresse oxidativo provocado pelo metal enquanto o bioacumulava. A partir de tais resultados, esses organismos também podem ser utilizados como bioindicadores de poluição. Qian et al. (2013) correlacionaram os efeitos fitotóxicos do cromo com a ausência e presença de fósforo em *Chlorella vulgaris* e descobriram que na baixa concentração de fósforo, a alga teve o crescimento vegetativo comprometido devido a inibição de atividades enzimáticas e indução de mutagênese provocada pelo cromo. Porém, na alta concentração de fósforo, tais efeitos foram impedidos devido a capacidade do fósforo de influenciar na diminuição da absorção do cromo pelas algas e modificar a absorção por outros íons.

Apesar da capacidade de resiliência demonstrada por alguns microorganismos aos efeitos do cromo, trabalhos indicam que outros podem ter sua biomassa afetada. Rawat & Rai (2013) relacionaram a quantidade de biomassa microbiana com as concentrações de metais pesados, inclusive cromo, em água subterrânea e solo. Verificaram que em concentrações altas de Cr e outros metais, a biomassa microbiana era diminuída. Tal fato era devido a redução da eficiência energética de desenvolvimento dos microorganismos sob condições de estresse provocadas pelos metais.

Em relação à vegetação aquática, algumas plantas podem resistir aos efeitos do cromo e remover o metal da água, atuando como importantes bioindicadoras e ferramentas de mitigação dos impactos. Em altas concentrações de cromo as plantas apresentam mudanças em suas características anatômicas devido à diminuição de clorofila total, carotenóides e proteínas. A maior bioacumulação de metais se encontra nas raízes dessas plantas devido à presença de proteínas de baixo peso molecular como fitoquelatinas, que se ligam aos metais presentes na água e os armazenam na raiz, o transporte dos metais para as outras partes da planta ocorre a partir dos sistemas vasculares (xilema). Algumas plantas como a *Typha*, apresentam grande capacidade de remoção de cromo da água (GUPTA et al., 2011; MUFARREGE et al., 2014).

Nos macroinvertebrados aquáticos, a situação é a mesma, podendo existir espécies resistentes e espécies que sofrem efeitos deletérios ao cromo. Ryu et al. (2011) verificaram que a poluição por metais pesados, inclusive cromo, modificou a diversidade de macroinvertebrados bentônicos em uma área de lançamento de efluente urbano, constituindo a área afetada uma diversidade de espécies sub-superficiais e à medida que se distanciava da área de lançamento do efluente, aumentava a diversidade de espécies de fundo. Méndez-Fernández et al. (2013) verificaram em bioensaios de contaminação de sedimentos, que o anelídeo *Tubifex tubifex* bioacumulou menor quantidade de Cr em relação ao metais Cd e Cu em concentrações letais. Tal comportamento, segundo os autores, pode estar relacionado a algum tipo de barreira efetiva que reduza a entrada de Cr nos tecidos da espécie ou a mesma pode ter desenvolvido um mecanismo efetivo de detoxificação, tais características que a permitem utilizá-la como espécie bioindicadora. Em estudos moleculares, Michailova et al. (2009) avaliaram as alterações cromossômicas causadas por Cr e Cd em duas espécies de larvas de mosquitos (*Chironomus plumosus* L. e *Chironomus bernensis*) coletadas em sedimentos sob impacto de pequenos curtumes. Os resultados encontrados mostraram que em pontos de maior contaminação de Cr e Cd, as alterações cromossômicas apresentaram os maiores índices, resultado do estresse oxidativo causado pelos metais.

Os peixes quando expostos a elevadas concentrações de cromo (a partir de 2 mg/L), principalmente o Cr VI, podem ter seus padrões comportamentais alterados como o aumento da atividade opercular, perda do equilíbrio e convulsões, além de terem sua taxa de crescimento comprometida (MISHRA & MOHANTY, 2009). Tais efeitos acontecem devido a capacidade mutagênica do cromo que induz à formação de micronúcleos e destruição de partes do DNA de eritrócitos, de células branquiais e demais tipos de células (NAGPURE et al., 2014). Além disso, o metal tem a capacidade de bioacumular e bioconcentrar nos tecidos dos peixes e ser transportado via teia trófica e chegar até o homem (SUBOTIC et al., 2013).

Em relação à saúde humana, a principal fonte de Cr pode ser o consumo de peixes contaminados pelo metal ou o uso da água contaminada sem que a mesma passe por um processo adequado de tratamento. Existem casos especiais em que a maior fonte é via aérea, onde são comuns casos onde trabalhadores apresentem problemas nas vias respiratórias devido à inalação de vapores de Cr VI em indústrias de galvanoplastia (SILVA, 1991).

Na questão da contaminação oriunda de curtumes, o cromo além de estar presente nas águas superficiais onde foi despejado, ele na forma hexavalente tem também a capacidade de

percolar o solo e atingir as águas subterrâneas (CEDERKVIST et al., 2013), o que pode ser muito preocupante em uma região em que a maior fonte de água potável é através de poços rasos. Brindha & Elango (2012) e Gebru et al. (2012) verificaram em regiões da Índia e Etiópia respectivamente que as águas subterrâneas próximas aos curtumes apresentavam valores de Cr e outros contaminantes acima do permitido para consumo, citando que em alguns pontos a coloração da água foi alterada devido à grande concentração de contaminantes químicos. Em um caso real de contaminação por Cr VI, Beaumont et al. (2008) correlacionaram a taxa de mortalidade por vários tipos de câncer entre os anos 1970-1978 em uma população que consumia água contaminada por uma indústria de ferro-cromo na província de Liaoning, na China. Os resultados mostraram que em regiões que tinham as águas contaminadas por Cr VI apresentaram aumento significativo nas taxas de mortalidade por câncer de estômago em relação as localidades não contaminadas.

Diante desses riscos causados pelos contaminantes presentes nos efluentes dos curtumes, com especial atenção ao Cr, é de suma importância que tais efluentes sejam tratados antes de serem lançados aos corpos hídricos. A literatura mostra que os riscos para a saúde ambiental e pública são enormes. Assim, é de urgente necessidade o aumento das fiscalizações ambientais sobre as indústrias que produzem qualquer tipo de efluente e intensificar a necessidade do tratamento dos resíduos para que possa evitar o lançamento de efluentes com alta carga de contaminantes para o ambiente.

1.4. TÉCNICAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME

O método tradicional para o tratamento de efluentes de curtumes é organizado em etapas que apresentam funções específicas. Geralmente, o tratamento é dividido em três etapas, sendo eles: preliminar, primário e secundário. Alguns tratamentos englobam o tratamento terciário (AQUIM, 2009).

Na etapa preliminar de tratamento, os principais objetivos são remover os sólidos e os teores de gorduras do efluente, impedindo que os mesmos não prejudiquem os processos posteriores de tratamento (obstruções e entupimento de tubulações). Dessa forma, são empregados os processos de gradeamento e caixa de gordura, que visam separar os sólidos de tamanhos maiores e remover o teor de óleos e graxas presentes no efluente respectivamente, preparando-o para o tratamento seguinte (VON SPERLING, 2004; AQUIM, 2009)

A etapa seguinte é o tratamento primário ou físico-químico, que visa remover os contaminantes químicos (como o cromo) e partículas em suspensão através de reações químicas e físicas, que ao fim geram um material decantado (lodo) e o efluente líquido (clarificado). Nessa etapa ocorre primeiramente a precipitação, que geralmente é realizada utilizando-se a cal hidratada para precipitar o cromo, podendo reutilizá-lo ou descartá-lo. Em seguida ocorre a homogeneização, fase que mistura os efluentes líquidos oriundos de todos os processos de curtimento. Logo após, é realizada a neutralização, que ajusta o pH do efluente favorecendo à condições ótimas para reações de coagulantes e floculantes com as partículas em suspensão. Após isso, ocorre o processo de coagulação, que geralmente é realizado com a adição de sulfato de alumínio ou cloreto de ferro, que são responsáveis por reagir e coagular com o material em suspensão, facilitando a ação da floculação. Na floculação, ocorre a formação de grandes flocos e o aumento da velocidade de sedimentação dos particulados. Por fim, ocorre a decantação primária, que tem a função de remover todo o particulado a partir da sedimentação gravimétrica, separando o lodo do clarificado (AQUIM, 2009).

No tratamento secundário ou biológico, o principal objetivo é remover toda a matéria orgânica biodegradável, a partir do uso de microrganismos que degradem a matéria orgânica. Nessa etapa, o tratamento pode ser realizado a partir de sistemas aeróbios e anaeróbios, no qual o oxigênio está presente ou ausente, respectivamente. Nos sistemas aeróbios, os tratamentos são realizados em tanques de aeração, lagoas facultativas, filtros biológicos e em sistemas de lodos ativados. Nos sistemas anaeróbios, os tratamentos são realizados em tanques anaeróbios, tanques sépticos, filtros anaeróbios e reatores de alta taxa, no qual a completa degradação da matéria orgânica gera gás metano, gás carbônico e água (VON SPERLING, 2004; AQUIM, 2009).

Existe também o tratamento terciário ou polimento, que visa remover os contaminantes que não foram removidos durante os processos comuns de tratamento, como o nitrogênio em reatores biológicos e remoção de sais, como cloretos, a partir da aplicação de separação por membranas. Porém, não é muito comum em curtumes devido ao fato de aumentar o custo de tratamento dos efluentes.

Levando em consideração a limitação dos tradicionais tratamentos de efluentes de curtumes, principalmente a limitada capacidade de remoção dos níveis dos contaminantes presentes nos efluentes, que na maioria dos casos não os remove aos níveis estabelecidos pelas legislações ambientais, pesquisadores vêm realizando várias pesquisas utilizando outras técni-

cas ou até mesmo outros produtos no tratamento. O objetivo é descobrir produtos e técnicas que possam ter igual, ou melhor, eficiência no tratamento de efluentes, podendo ser utilizada de forma combinada ou de forma independente com as técnicas tradicionais, dependendo da forma final desejada do efluente.

Em relação às técnicas tradicionais, muitos estudos têm sido realizados sobre as melhores condições e os tipos de coagulantes, floculantes e adsorventes que podem ser empregados no tratamento de efluentes. Song et al. (2004) realizaram um estudo de remoção de matéria orgânica, sólidos em suspensão (SS), demanda química de oxigênio (DQO) e cromo em águas residuais de curtume usando cloreto de ferro e sulfato de alumínio. Os resultados obtidos mostraram que os coagulantes têm grande capacidade de remoção de cromo em águas residuais de curtumes chegando a remover 74% a 99% das concentrações de cromo. Além disso, eles obtiveram remoções significativas de DQO, SS e coloração da água. Chowdhury et al. (2013) realizaram um tratamento integrado de efluente de curtume, realizando uma filtração prévia em caixa de areia e pedra e em seguida tratando o efluente filtrado com cloreto de ferro. O processo combinado apresentou ótima redução/remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, sendo que o cromo teve remoção de 96%. Haydar & Aziz (2009) obtiveram uma remoção de 98,4% de cromo em efluente de curtume e ótimas remoções para outros parâmetros físicos utilizando o alúmen como coagulante e polímeros catiônicos como coagulantes auxiliares. Os autores observaram que o uso de coagulantes auxiliares apresentava melhores remoções, menor produção de lodo e menor gasto com tratamento químico do lodo, quando comparado com o uso somente do alúmen.

O uso de coagulantes e floculantes compostos por metais pesados podem ser bons removedores de contaminantes e de outros metais pesados. Porém, surge outro problema que é o tratamento do lodo produzido, que geralmente é depositado em aterros sanitários ou até mesmo despejado em corpos hídricos, o que ocasiona na contaminação dessas áreas e arredores. Diante dessa questão, pesquisas vêm sendo desenvolvidas procurando alternativas menos impactantes ao ambiente, como o uso de coagulantes e floculantes de origem natural. Com base nisso, Dos Santos et al. (2012) obtiveram resultados positivos usando o bagaço de cana-de-açúcar quimicamente modificado por ácido cítrico ou hidróxido de sódio para a adsorção de Cr III. Apesar de apresentar boa adsorção, o estudo não foi realizado com efluente de curtume, mas pode ser utilizado como ponto inicial para estudos que utilizem resíduos agroindustriais como adsorventes no tratamento de efluentes. Sharmila & Rebecca (2014) usaram extratos de algas marinhas para tratamento de efluentes de curtume na adsorção de parâmetros físi-

cos e contaminantes, entre eles, o cromo. Os autores obtiveram uma remoção de 91% do cromo presente no efluente a partir do uso do extrato de *Ulva lactuca*.

Por outro lado, pesquisas mais avançadas estão sendo desenvolvidas na tentativa de obter o máximo possível de remoção de contaminantes ou minimizar os seus efeitos sobre o meio ambiente. Entre esses estudos se destacam as técnicas de microfiltração, osmose inversa, ultrafiltração, nanofiltração e oxidação eletroquímica (GODECKE et al., 2012). Na tentativa de estabelecer um tratamento para o Cr VI, Almaguer-Busso et al. (2009) realizaram uma comparação entre as técnicas de tratamentos eletroquímicos e químicos utilizados na redução de Cr VI a Cr III em efluentes de galvanoplastia e verificaram a eficiência e o custo de cada tratamento em nível industrial. Os resultados indicaram que a redução de Cr VI à Cr III no processo eletroquímico atinge 99%, porém, para ser realizado em condições ótimas o tratamento se torna mais caro que o tratamento químico. Bhattacharya et al. (2013) realizaram um estudo de tratamento de efluente de curtume usando um método de tratamento integrado, a partir de microfiltração por membrana de cerâmica e osmose reversa. Os resultados obtidos mostraram uma eficiência no tratamento do efluente, com ótimas reduções de DQO e DBO (91%), remoção de sulfetos (100%) e metais pesados (incluindo cromo). A água obtida após o tratamento foi considerada adequada para ser reutilizada no processo de curtimento, reduzindo assim, o gasto de água, além de ter custos mais baixos do que os tratamentos usuais.

Paralelamente, outra vertente que vem ganhando destaque é o uso de agentes biológicos que possuem a capacidade de biorremediar os contaminantes presentes nos efluentes. Tais técnicas podem representar uma alternativa eficiente e de baixo custo no tratamento de efluentes de curtumes. Baseado nisso, os resultados obtidos por Conceição et al. (2007) mostraram que algumas bactérias possuem a capacidade de reduzir o Cr VI para Cr III, minimizando os impactos do primeiro sobre o meio ambiente e também potencializando o uso de bactérias como biorremediadoras de contaminação por cromo. Kumar et al. (2012) verificaram a resistência da cianobactéria de água doce *Chroococcus* sp. aos efeitos tóxicos do Cr VI e sua capacidade de bioacumular o metal. Os resultados obtidos evidenciaram uma ótima remoção de Cr VI da solução após 24 e 48 horas de exposição das cianobactérias ao metal.

Apesar de existirem esforços na tentativa de solucionar os problemas dos contaminantes na fase líquida, surge também a necessidade e preocupação com o produto gerado desses tratamentos, que no caso, é representado pelo lodo. Pois dessa forma, o problema só estaria mudando de forma física, líquido para sólido, o que não resolveria completamente o proble-

ma. Preocupados com isso, pesquisadores vêm desenvolvendo alternativas para o reaproveitamento do lodo em outras atividades, de forma que não cause impactos sobre o meio ambiente. Basegio et al. (2002) verificaram a viabilidade do uso do lodo de curtume como matéria-prima na produção de materiais cerâmicos. Os resultados indicaram que as cerâmicas constituídas em até 10% de lodo, não apresentavam riscos ao meio ambiente.

Estudos também mostram a viabilidade do lodo como fertilizantes, devido o material apresentar grande quantidade de matéria orgânica. No entanto, se por um lado o lodo pode servir como um vantajoso fertilizante no cultivo de leguminosas entre outros, por outro lado levanta a questão sobre a capacidade de bioacumulação das culturas e efeitos sobre a comunidade presente no solo. Teixeira et al. (2006) verificaram o efeito do lodo utilizado como fertilizante sobre a qualidade do solo e entre a interação de bactérias *Bradyrhizobium sp.* e o feijão caupi. Os resultados indicaram que em níveis controlados de adição de lodo, a qualidade do solo e a interação entre as bactérias e o feijão caupi não foram afetados negativamente. Porém, em doses elevadas, ocorreram alterações nas características físico-químicas do solo, como o aumento do pH, salinidade e cálcio, e na diminuição da formação de nódulos no feijão caupi, comportamento resultante da interação entre as bactérias *Bradyrhizobium sp.* e o feijão caupi.

Apesar de vários estudos mostrarem boas taxas de remoção de contaminantes dos efluentes e também da reutilização do lodo como matéria prima pra outras atividades, o desafio ainda é grande, pois a cada dia que passa aumenta a produção de efluentes industriais, consequentemente de lodo, e também o custo com o tratamento dos efluentes, e o objetivo é conseguir obter formas eficientes de disposição ambientalmente adequada para esses resíduos. Dessa forma, ainda são necessários vários estudos sobre a viabilidade do uso do lodo como matéria-prima e também de técnicas de tratamentos eficientes, economicamente sustentáveis e ambientalmente adequadas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar os níveis de cromo em amostras ambientais sob influência de lançamentos de efluentes de dois curtumes instalados na margem esquerda do rio Candeias, próximo ao município de Candeias do Jamari – RO.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

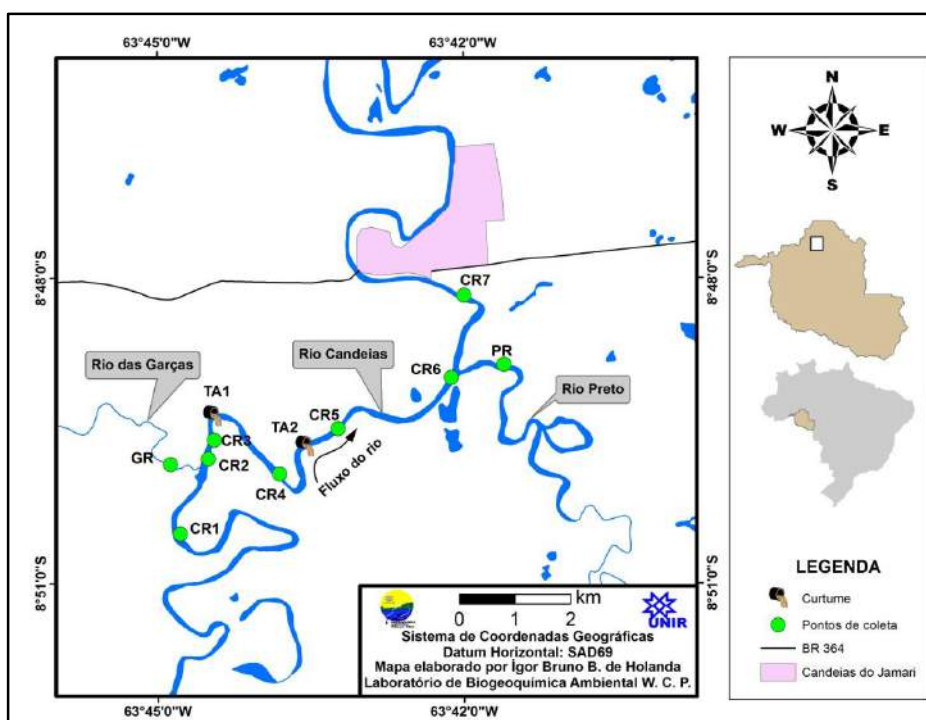
- Avaliar os níveis de cromo total em amostras de água, sedimento de fundo e material particulado em suspensão (MPS) sob influência dos curtumes;
- Comparar os valores encontrados com os valores estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA);
- Avaliar o Índice de Geoacumulação (Igeo) de cromo nas amostras de sedimento de fundo;
- Simular os efeitos das altas concentrações de cromo sobre a atividade metanogênica de bactérias anaeróbicas, a partir de efluente sintético de curtume.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na sub-bacia do baixo rio Candeias, próxima à zona urbana de Candeias do Jamari – Rondônia (Figura 5), com área de amostragem compreendendo montante e jusante dos curtumes (TA1 e TA2) do rio Candeias (CR) e seus afluentes, o rio das Garças (GR) e rio Preto (PR). O desenho amostral foi dividido em quatro grupos sendo eles: montante dos lançamentos dos efluentes (CR1, CR2 e CR3), área de lançamento (TA1, CR4 e TA2), jusante dos lançamentos (CR5, CR6 e CR7) e tributários (GR e PR).

Figura 5. Visão geral da área de coleta de amostras ambientais (água, sedimento de fundo e MPS) sob influência de curtumes na sub-bacia do baixo rio Candeias.



O rio das Garças é um afluente da margem esquerda do rio Candeias e encontra-se à montante dos pontos de lançamentos dos curtumes. O rio Preto é um afluente da margem direita à jusante dos curtumes. O rio das Garças e rio Preto percorrem áreas de pouca industrialização e urbanização, sendo ambos utilizados pela população local como áreas de balneabilidade e lazer em alguns pontos de suas extensões, entretanto possuem características físico-químicas distintas, o rio das Garças pode ser considerado um rio de águas claras, enquanto o rio Preto, como o próprio nome sugere, é considerado um rio de águas pretas segundo a classificação de Sioli (1965). O rio Candeias na área de amostragem, além de receber os efluentes dos dois curtumes (Figura 6), também sofre exploração de dragas de areia que revolvem o fundo do rio à montante dos curtumes, o que pode ocasionar a ressuspensão dos metais de origem natural e antrópica para a coluna d'água (Figura 7).

Figura 6. Tubulações de lançamentos de efluentes do curtume TA1 (A) e TA2 (B) para dentro do rio Candeias.

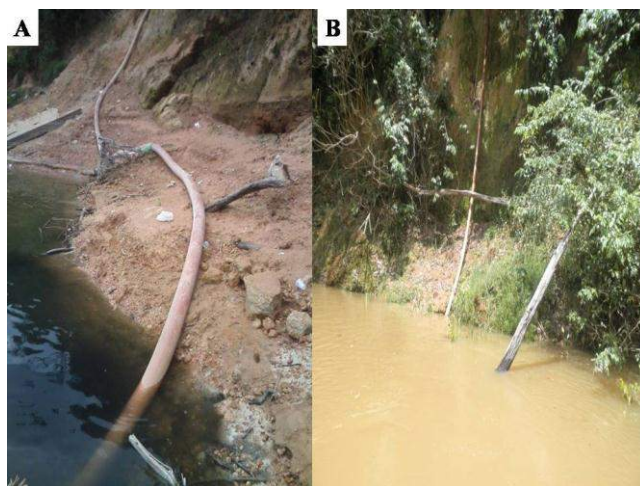


Figura 7. Draga retirando areia do fundo do rio Candeias.



3.2. COLETA DAS AMOSTRAS

3.2.1. Sedimento de fundo

As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas nos leitos dos rios com o auxílio de coletor pontual – draga de Van Veen (Figura 8). Ao obter as amostras, as mesmas foram acondicionadas em sacos plásticos etiquetados com códigos de identificação e armazenadas em isopor com gelo até a chegada ao laboratório, onde foram armazenadas em refrigeradores com temperatura de 5 °C até o momento da preparação para as análises.

Figura 8. Coleta de sedimento de fundo com o auxílio de coletor pontual (draga de Van Veen).



3.2.2. Água

As amostras de água foram coletadas utilizando garrafas de polietileno de 2,0 L (Figura 9), sendo duas garrafas a cada ponto. Uma das garrafas foi acidificada com 2,0 mL de ácido clorídrico 37%, com o objetivo de conservá-la até o momento da solubilização química. A outra garrafa foi armazenada (sem acidificar) em congelador com temperatura em torno de - 10 °C, para conservá-la até o dia da filtração para a coleta do material particulado em suspensão (MPS).

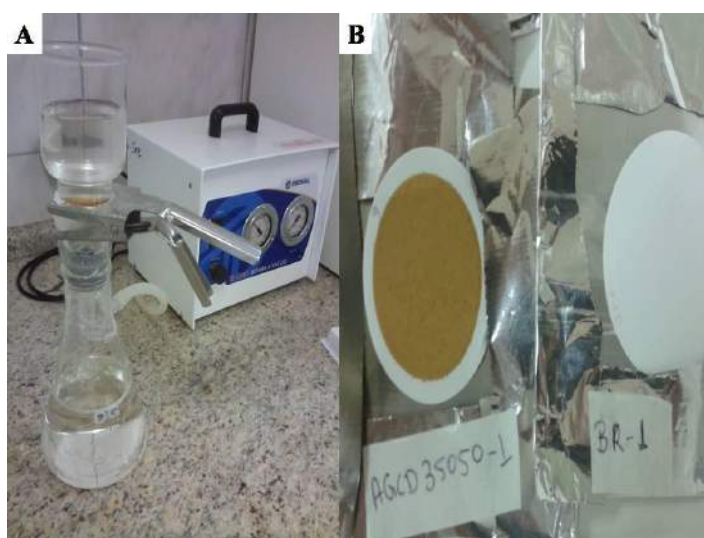
Figura 9. Coleta de água com o uso de garrafas de polietileno (PET) de 2,0 L.



3.2.3. Material particulado em suspensão (MPS)

O MPS foi obtido a partir da filtração de 1 L de amostra de água, utilizando um sistema de filtração a vácuo com membranas de acetato de celulose (Millipore) com porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$, previamente pesadas em balança analítica. Após a filtração, as membranas com o MPS foram levadas para secagem em estufa a $60\ ^\circ\text{C}$ (Figura 10) e, posteriormente pesadas para se obter o total de sólidos em suspensão (TSS).

Figura 10. Sistema de filtração a vácuo (A) e membranas de acetato de celulose (B) com amostras de MPS.



As amostras de água, sedimento de fundo e MPS foram coletadas em duas campanhas distintas. A primeira campanha foi realizada em novembro de 2013, período classificado co-

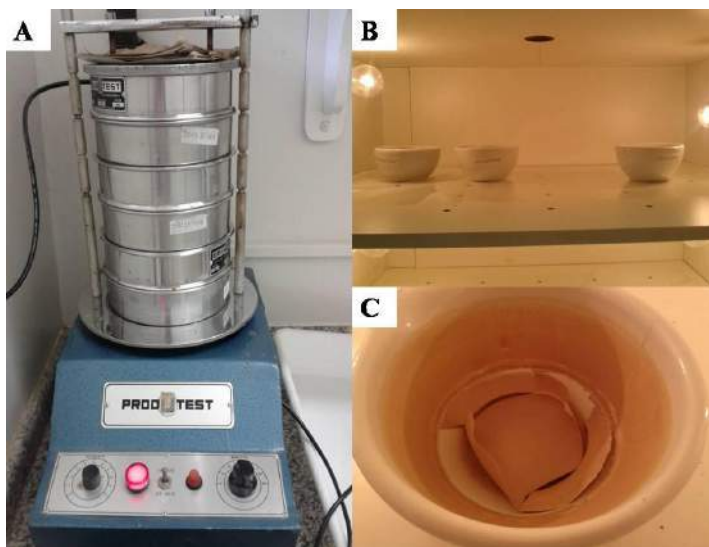
mo início de enchente, e a segunda foi realizada em agosto de 2014, período classificado como águas baixas. Ambas classificações são baseadas de acordo com o pulso de inundação dos rios amazônicos.

3.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE

3.3.1. Sedimento de fundo

As amostras de sedimento de fundo passaram por um processo gravimétrico de separação e padronização de tamanho das partículas (peneiração a úmido), sendo reduzidos a uma fração de 0,075 mm ou 200 mesh. Após obter essas frações, as amostras foram acondicionadas em almofarizes de porcelana e levadas a uma estufa com temperatura de 60°C por 48 horas para a secagem do material. Após a secagem, o material foi macerado com pistilo de porcelana e acondicionado em coletores com seus respectivos códigos de identificação (Figura 11).

Figura 11. Sistema de peneiração a úmido (A) e secagem de amostras de sedimento (B e C) em estufa.



Após esse processo, foram pesados em béqueres cerca de 2,0 g (peso seco) de cada amostra em duplicatas para a realização da extração química e, posterior determinação do cromo. Durante esse processo, inicialmente foram utilizados 5,0 mL de HNO_3 (ácido nítrico, Tedia - EUA) 70% (m/m) em cada béquer e levado a chapa aquecedora (Q313F, Quimis - Brasil) a 120 °C até a completa volatilização do ácido (Figura 12). Em seguida, foram adicionados 15,0 mL de solução de água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ [3:1]) em cada béquer e novamente levado a chapa aquecedora até a completa volatilização da solução. Segundo Campos et al.

(2003) a extração com sistema aberto de digestão usando $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ [3:1] equivale ao método empregado pela USEPA 3051 A, que utiliza digestão em sistema fechado de microondas com HNO_3 . Após a volatilização, as amostras foram resuspensas com 10,0 mL de HCl 0,1 N, filtradas em filtros de celulose com porosidade de 3 micras em funis de polipropileno, acondicionadas em tubos do tipo *Falcon* e aferidas em um volume final de 15,0 mL com HCl 0,1 N. Após a preparação das amostras, as mesmas foram levadas para quantificação em espectrofotômetro de absorção atômica por chama (AAS 400, Perkin-Elmer - EUA).

Figura 12. Processo de extração química ácida de cromo em amostras de sedimento de fundo.



3.3.2. Água

Para as amostras de água, o método empregado foi baseado em APHA, AWWA e WEF (2012) com algumas adaptações. Foi utilizado 1 L de amostra em duplicatas para em seguida serem submetidas a uma extração química ácida do cromo, utilizando em torno de 6 mL de HCl (ácido clorídrico, Tedia – EUA) 37% (m/m) e 4 mL de HNO_3 70%, e evaporação (pré-concentração) em chapa aquecedora a 120 °C (Figura 13) até obter cerca de 8,0 mL de amostra. Em seguida, as amostras foram filtradas, armazenadas em tubos e aferidas com HCl 0,1 N em volume final de 15,0 mL, para em seguida serem analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica por chama.

Figura 13. Processo de extração química ácida de cromo em amostras de água fração total.



3.3.3. Material particulado em suspensão (MPS)

Após o processo de filtragem do MPS e secagem das membranas em estufa, as mesmas foram acondicionadas em béqueres e pesadas (descontando o peso da membrana) em balança de alta precisão (AUW220D, Shimadzu – Brasil) para se conhecer o peso do MPS retido nas membranas. Para a extração química de cromo no MPS, foi utilizado o mesmo processo empregado no sedimento, alterando somente os volumes de HNO_3 70% (5mL) e de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ [3:1] (10 mL).

3.4. ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (I_{geo})

O índice de geoacumulação fornece um padrão quantitativo de poluição de um contaminante sobre sedimentos pluviais, e tal índice pode ser obtido a partir da seguinte equação:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n}$$

Onde C_n equivale a concentração do elemento n , no caso o Cr, e B_n equivale ao valor de *Background* do elemento. O fator 1,5 é usado para compensar possíveis variações dos dados de *Background* (JORDÃO et al., 1997). O I_{geo} consiste de sete graus, isto é, 0 a 6, onde o grau 0 significa que o ambiente não é poluído e o grau 6 significa que o ambiente é altamente poluído e possui um enriquecimento de 100 vezes acima dos valores de *Background* (LUIZ-SILVA et al., 2002; CÉSAR et al., 2011). Como o estudo pretende verificar a influência dos efluentes dos curtumes no enriquecimento de cromo nos sedimentos, o valor de *Background*

utilizado para a obtenção do Igeo foram os valores obtidos no ponto GR em ambos os períodos de coleta, levando em consideração que o rio das Garças possui as mesmas características físico-químicas do rio Candeias e não possui histórico de despejos de resíduos industriais.

3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para o tratamento estatístico dos dados, foi realizado primeiramente o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Em seguida, foi realizado o teste T para verificar se os valores de cromo em água, MPS e sedimento de fundo apresentavam diferenças significativas entre os períodos de coleta (enchente e águas baixas). Para todos os testes, foi assumido um erro de 5%. Para o tratamento estatístico foi utilizado o software RStudio 3.2 (RStudio, EUA) e para a confecção dos gráficos foi utilizado o software Prism Graphpad (Graphpad Software, EUA).

3.6. CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO

O controle de qualidade analítico é uma etapa que tem como objetivo conferir maior confiabilidade e exatidão às análises laboratoriais. Para isso, são utilizados materiais de referências certificados, no qual apresentam valores pré-estabelecidos que permitem se obter as recuperações analíticas dos analitos durante uma análise (JARDIM & SODRÉ, 2009).

Dessa forma, para o controle de qualidade analítica foi utilizado a amostra certificada de solo contaminado SS2 (SCP – SCIENCE) para se obter as recuperações analíticas de cromo nas amostras de sedimento e MPS, e para a recuperação analítica de cromo em amostra de água, foi utilizado a técnica de adição de padrão (Spike), que consiste em contaminar a amostra de água com uma concentração conhecida de cromo (SKOOG et al., 2005). Para controle de contaminação das amostras, foram utilizados brancos dos reagentes em duplicata. Todos os processos analíticos até aqui mencionados, foram realizados no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer, pertencente ao Departamento de Biologia da Universidade Federal de Rondônia.

3.7. SIMULAÇÃO DOS EFEITOS DO CROMO SOBRE A COMUNIDADE DE BACTÉRIAS ANAERÓBICAS

3.7.1. Efluente sintético de curtume e lodo

Para a obtenção do lodo, foi realizada a simulação de um tratamento de efluente de curtume. Dessa forma, o efluente sintético utilizado foi composto de 200 mg/L de extrato de carne (Sigma-Aldrich – EUA), 200 mg/L de Kaolin (Sigma-Aldrich – EUA) e 20 mg/L de Cr (Sulfato de Potássio crômico III dodecahidratado, Sigma-Aldrich – EUA). Foi realizado um

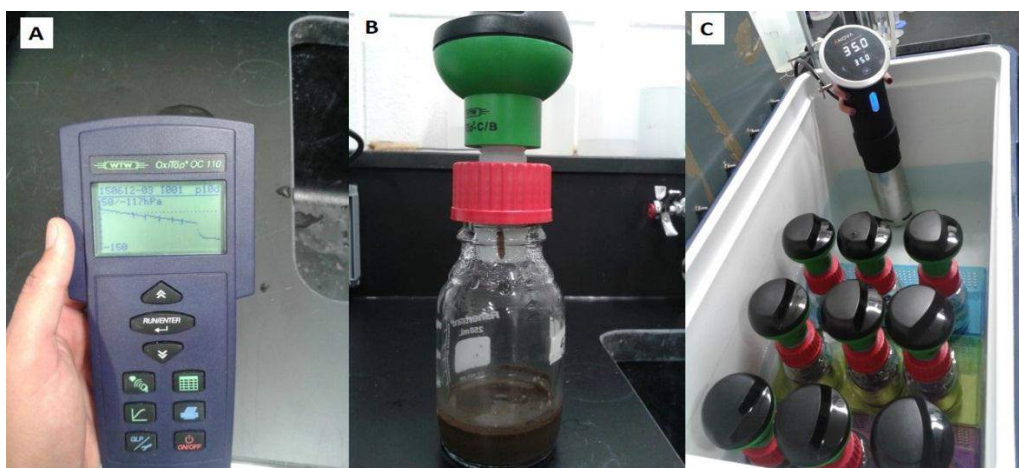
processo de coagulação utilizando 4,0 mg/L de Al (Sulfato de alumínio octadecahidratado, Sigma-Aldrich – EUA) e ajuste do efluente para pH 6,5. A coagulação foi realizada pelo método Jar-Test (Flocculator 2000, Kemira KemWater – Suécia). Após o processo de coagulação, o efluente foi acondicionado em cone Imhoff, para a sedimentação do material em suspensão coagulada. Após esse processo, foi coletado somente o material sedimentado (lodo).

3.7.2. Medição da atividade metanogênica

Para a medição da atividade metanogênica, foi utilizado o sistema de medição de biogás Oxitop® (OC 110, WTW – Alemanha) (Figura 14). Dessa forma, foram acondicionados em garrafas de vidro, cerca de 50 mL de sedimento de lago (aproximadamente 69,12 g peso úmido). Antes de fechar as garrafas com sensores de pressão, foram adicionadas duas pastilhas de Hidróxido de Sódio para absorver o CO₂ produzido, dessa forma, teoricamente medindo apenas o metano produzido. As garrafas foram imersas em água aquecida constantemente a 35 °C e privadas de luminosidade, tornando o ambiente ótimo à produção de biogás (PENTILLÄ, 2009).

O experimento foi realizado em triplicata e dividido em três grupos: Sedimento (Sd), Sedimento com lodo sem cromo (Sd+Ld) e Sedimento com lodo e cromo (Sd+Ld+Cr). O tempo total de experimentação foi de 8 dias. As etapas de produção de lodo e avaliação dos efeitos do cromo sobre a comunidade de bactérias anaeróbicas foram realizadas no Laboratório de Meio Ambiente, pertencente ao Departamento de Engenharia Civil e de Águas da Universidade Laval (Québec, Canadá).

Figura 14. Sistema de medição de biogás. A – medidor Oxitop® OC 100, B – garrafa com medidor de pressão acoplada e amostra de sedimento e C – amostras submersas em água a 35 °C.



4. RESULTADOS

4.1. CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO

Como garantia de qualidade analítico, as recuperações obtidas nas amostras certificadas SS2 e nas amostras de adição de padrão além dos limites de detecção são mostrados na Tabela 1. A partir dos valores obtidos, pode-se considerar que as análises de cromo em água, sedimento e MPS apresentaram recuperações percentuais aceitáveis.

Tabela 1. Recuperações percentuais obtidas a partir do uso da amostra certificada SS2 (sedimento e MPS) e de adição de padrão de cromo (água), além dos limites de detecção para cada matriz.

	SS2			Adição de padrão			Limite de detecção (ppm)
	Valor de referência (mg/kg)	Valor encontrado (mg/kg)	Recuperação (%)	Valor adicionado (mg/L)	Valor encontrado (mg/L)	Recuperação (%)	
Sedimento	34,0	28,8	84,8	-	-	-	0,0005
MPS	34,0	30,2	89,0	-	-	-	0,0192
Água	-	-	-	0,2000	0,2061	103,05	0,0005

4.2. SEDIMENTOS DE FUNDO

Os dados a seguir apresentados são referentes às duas coletas realizadas em períodos distintos (enchente e águas baixas). As concentrações de cromo são apresentadas na Tabela 2 juntamente com o valor máximo permitido (VMP) que é estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução CONAMA nº 454/12 (CONAMA, 2012).

Tabela 2. Concentrações de cromo (mg/kg em peso seco) em amostras de sedimentos de fundo de 11 pontos da sub-bacia do baixo rio Candeias e valor máximo permitido (VMP) pelo CONAMA (2012).

Pontos	<u>Montante</u>			<u>Área de Lançamento</u>			<u>Jusante</u>			<u>Tributários</u>		<u>VMP</u>
	CR1	CR2	CR3	TA1	CR4	TA2	CR5	CR6	CR7	GR	PR	
Enchente	5,54	5,28	5,16	14,50	17,92	17,19	10,23	19,69	14,05	4,99	2,78	90,0
Águas baixas	7,36	6,53	7,15	549,33	11,04	13,18	9,76	10,92	9,48	5,53	4,42	

Para saber se houve diferença significativa nas concentrações de cromo entre os dois períodos de coleta, primeiramente foi realizado uma transformação dos dados para escala logarítmica. Em seguida foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk que mostrou que o conjunto de dados referentes ao período de enchente apresentou distribuição normal ($p = 0,1379$) e o conjunto de dados do período de águas baixas mostrou que os dados seguem uma distribuição livre ($p < 0,0001$). Diante disso, foi adotado o teste T para avaliar uma possível diferença dos valores de cromo entre os dois grupos. Mesmo que um dos dois grupos não possua distribuição normal dos dados, é possível utilizar o teste T pelo fato dos dois grupos apresentarem iguais (ou aproximadamente iguais) tamanhos amostrais ($n = 11$) (Callegari-Jacques, 2003). Dessa forma, o teste t não indicou haver diferenças significativas dos valores de cromo entre os dois períodos ($p = 0,517$). A Figura 15 mostra os boxplots referentes aos valores de cromo em escala logarítmica dos dois períodos de coleta.

No intuito de observar um possível enriquecimento de cromo no sedimento provocados pelos lançamentos de efluentes dos curtumes, foi calculado o Índice de geoacumulação. Utilizando as concentrações de cromo obtidas em cada ponto de coleta, tais índices foram calculados para cada ponto entre os dois períodos de coleta. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3.

Figura 15. Boxplots referentes aos valores de cromo, em escala logarítmica, obtidos a partir de amostras de sedimento de fundo, coletadas na sub-bacia do baixo rio Candeias em dois períodos distintos (enchente e águas baixas).

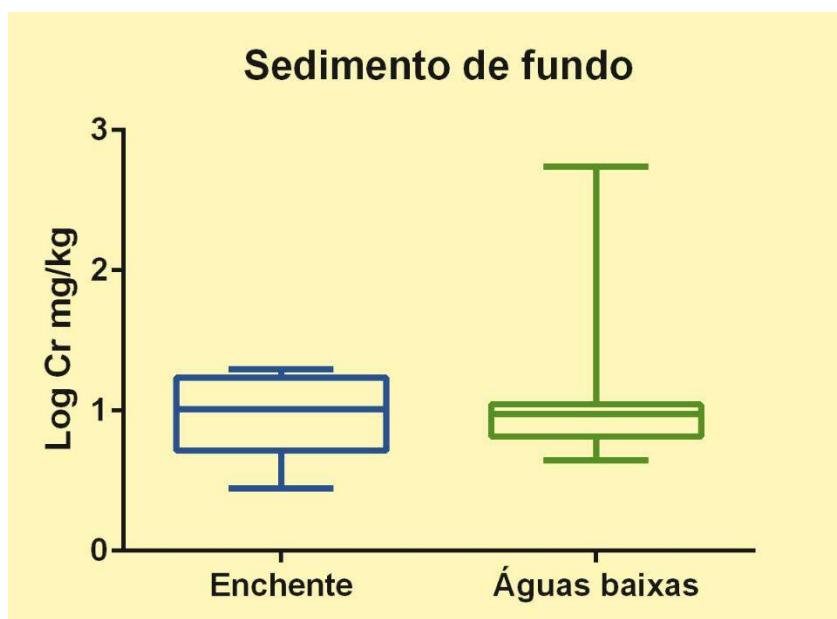


Tabela 3. Índices de geoacumulação obtidos em amostras de sedimento de fundo do rio Candeias coletadas em período de enchente e águas baixas.

Pontos	<u>Montante</u>			<u>Área de Lançamento</u>			<u>Jusante</u>			(Graus) Igeo
	CR1	CR2	CR3	TA1	CR4	TA2	CR5	CR6	CR7	
										<0 (0)
										>0 à ≤1 (1)
Enchente	-0,53	-0,60	-0,63	0,86	1,16	1,10	0,36	1,30	0,81	>1 à ≤2 (2)
										>2 à ≤3 (3)
Águas baixas	-0,51	-0,69	-0,56	5,71	0,07	0,32	-0,11	0,05	-0,15	>3 à ≤4 (4)
										>4 à ≤5 (5)
										>5 (6)

4.3. ÁGUA

Os resultados de cromo na matriz água foram obtidas a partir da fração total. As concentrações de cromo obtidas para cada ponto e período de coleta são apresentadas na Tabela 4

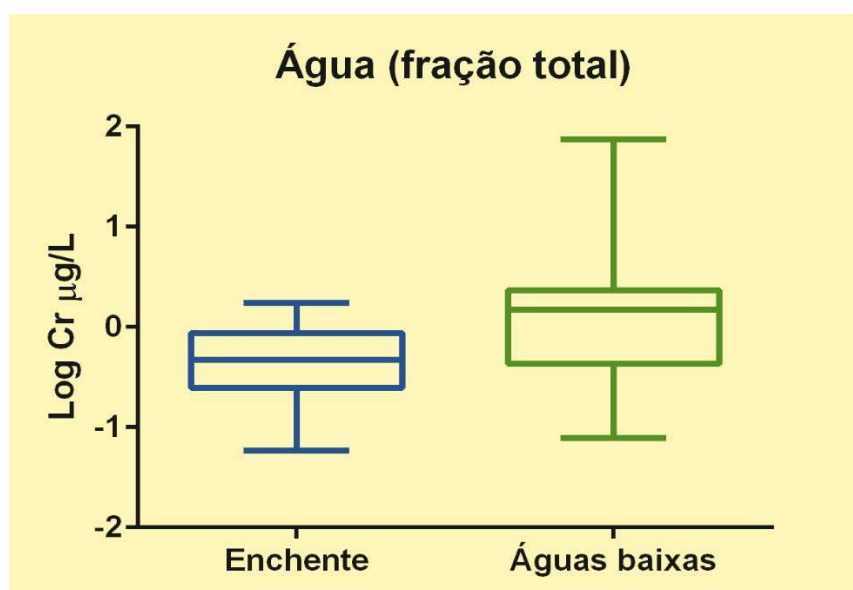
juntamente com o valor máximo permitido (VMP) estabelecido pelo CONAMA através da Resolução nº 357/05 (CONAMA, 2005).

Tabela 4. Concentrações de cromo ($\mu\text{g/L}$) em fração total de amostras de água de 11 pontos da sub-bacia do baixo rio Candeias e valor máximo permitido (VMP) (CONAMA, 2005).

Pontos	<u>Montante</u>			<u>Área de Lançamento</u>			<u>Jusante</u>			<u>Tributários</u>		<u>VMP</u>
	CR1	CR2	CR3	TA1	CR4	TA2	CR5	CR6	CR7	GR	PR	
Enchente	0,73	0,52	0,40	1,51	0,21	1,74	0,06	0,63	0,43	0,26	<LDT	50,0
Seca	0,08	0,70	0,59	74,59	1,24	2,40	2,01	2,31	1,77	0,16	<LDT	

Para a análise estatística, foram realizados os mesmos procedimentos adotados na matriz sedimento. O teste de Shapiro-Wilk indicou haver uma distribuição normal em ambos os conjuntos de dados ($p = 0,656$ e $p = 0,235$ para enchente e águas baixas, respectivamente). Dessa forma, o teste T foi aplicado e o mesmo indicou não haver diferença significativa ($p = 0,1434$) nos valores de cromo entre os dois períodos de coleta. A Figura 16 mostra os boxplots referentes aos valores logarítmicos de cromo em água nos dois períodos de coleta.

Figura 16. Boxplots referentes aos valores de cromo, em escala logarítmica, obtidos em fração total de amostras de água da sub-bacia do baixo rio Candeias, coletadas em períodos distintos (enchente e águas baixas).



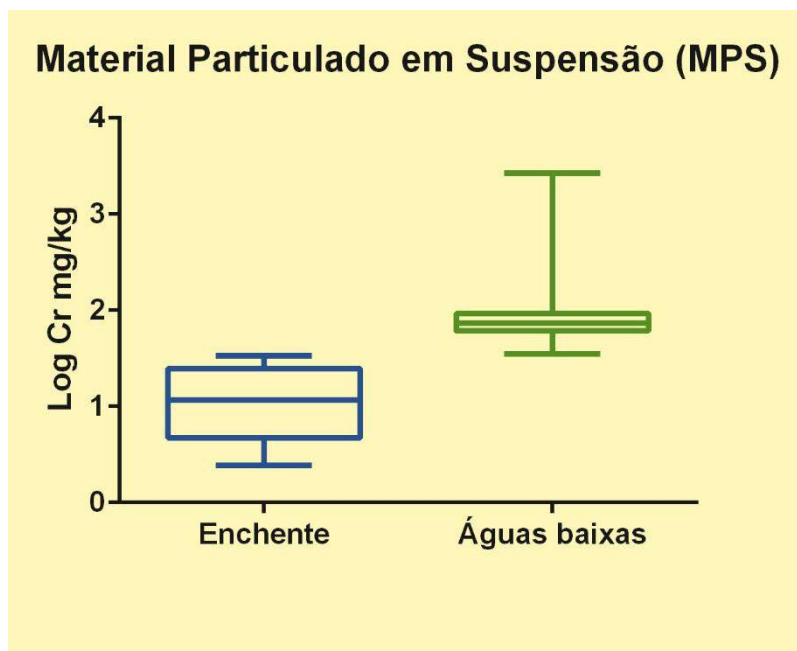
4.4. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)

A Tabela 5 apresenta as concentrações de cromo encontradas nas amostras de MPS coletadas em dois períodos distintos. Assim como para sedimento e água, os valores de cromo no MPS foram transformados para a escala logarítmica. O teste de Shapiro-Wilk foi aplicado e indicou que os dados da enchente apresentam distribuição normal ($p = 0,7041$) e os de águas baixas apresentam distribuição livre ($p < 0,0001$). Pelo fato de alguns pontos apresentarem valores abaixo do limite de detecção da técnica e pela perda de algumas amostras durante o procedimento de análise, o tamanho amostral dos grupos apresentaram diferenças entre si (enchente $n = 8$ e águas baixas $n = 10$). Segundo Callegari-Jacques (2003), é possível adotar o teste T mesmo quando um dos conjuntos apresente distribuição livre, desde que os grupos tenham tamanho amostral iguais ou aproximadamente iguais e que o teste seja bilateral. Dessa forma, o teste T indicou haver uma diferença significativa ($p\text{-valor} < 0,0001$) dos valores de cromo entre os dois períodos (Figura 17).

Tabela 5. Concentrações de cromo (mg/kg em peso seco) em amostras de material particulado em suspensão coletadas na sub-bacia do baixo rio Candeias. <LDT = abaixo do limite de detecção da técnica; AP = amostra perdida.

	<u>Montante</u>			<u>Área de Lançamento</u>			<u>Jusante</u>			<u>Tributários</u>	
Pontos	CR1	CR2	CR3	TA1	CR4	TA2	CR5	CR6	CR7	GR	PR
Enchente	25,2	2,4	23,4	AP	<LDT	7,5	4,0	9,4	14,5	33,9	<LDT
Águas baixas	35,3	61,1	67,9	2651,4	80,1	119,6	60,0	78,3	85,0	68,4	AP

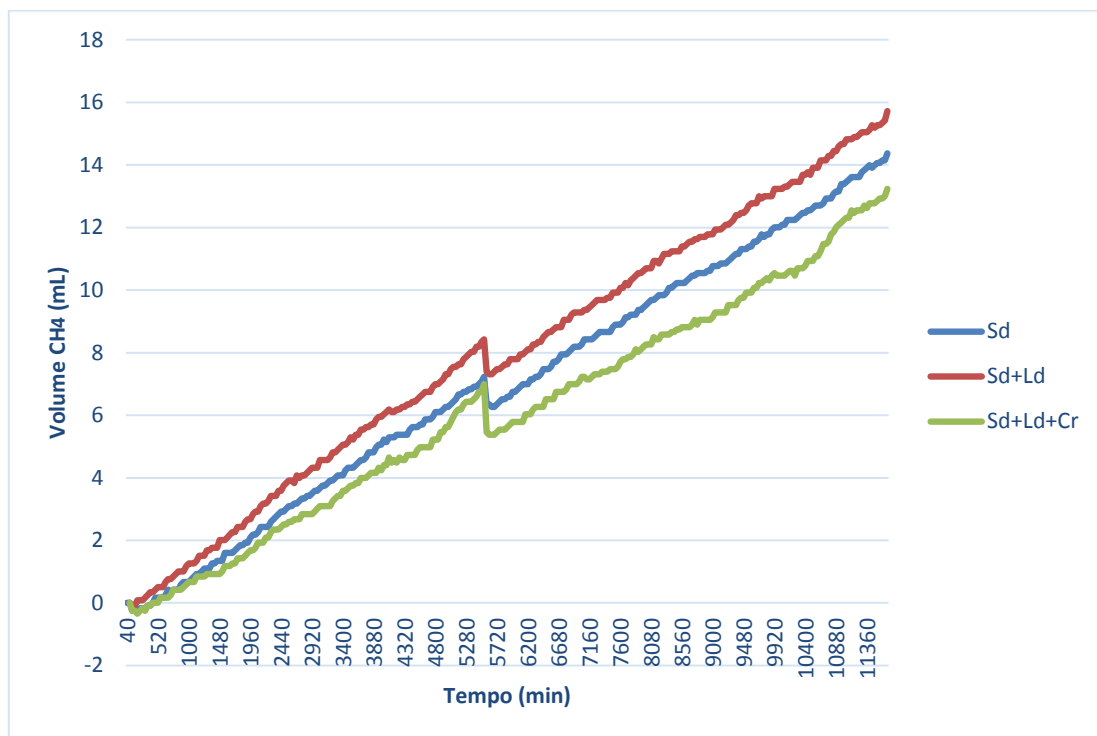
Figura 17. Boxplots dos valores de cromo, em escala logarítmica, de material particulado em suspensão (MPS) obtidos de amostras de água da sub-bacia do baixo rio Candeias, coletadas em dois períodos distintos (enchente e águas baixas).



4.5. EFEITO DO CROMO SOBRE A ATIVIDADE METANOGÊNICA DE BACTÉRIAS

Após se obter os valores de cromo no sedimento de fundo do rio Candeias, foi escolhido o valor obtido no ponto TA1 coletada no período de seca (549,33 mg/kg – Tabela 2), para avaliar o efeito de tal concentração sobre a atividade metanogênica de bactérias anaeróbicas. Dessa forma, foram utilizadas amostras de sedimento de fundo de um lago (Lago St-Charles Marais du nord, Québec, Canadá) no qual se adicionou uma quantidade de lodo contaminado que acondicionasse a amostra à mesma concentração obtida na amostra TA1 coletada na seca. Assim, a Figura 18 mostra as curvas médias de metano obtidas a partir da atividade metanogênica ocorrida dentro das garrafas com as amostras. As curvas representam os volumes médios obtidos a partir de triplicatas de três grupos: Sedimento (Sd), Sedimento+Lodo sem Cr (Sd+Ld) e Sedimento+Lodo+Cr (Sd+Ld+Cr), sendo o último, o grupo que simularia o sedimento do rio Candeias.

Figura 18. Curvas de produção de metano (mL) de comunidade bacteriana anaeróbica de sedimento de fundo, não exposta e exposta a diferentes substratos (lodo com cromo e sem cromo).



5. DISCUSSÃO

A quantidade de estudos voltados para a tentativa de entender a dinâmica de metais pesados (com exceção do mercúrio) e outros contaminantes químicos em rios amazônicos são hoje apresentados de forma relativamente baixa na literatura. Tal fato chama a atenção pelo ponto de vista ambiental, devido o atual modelo de desenvolvimento econômico brasileiro ver na região amazônica brasileira uma área estratégica para a instalação de indústrias e práticas de atividades industriais, pelo fato da região possuir uma considerável quantidade de recursos naturais, principalmente água. Por outro lado, aparece também a preocupação com os impactos ambientais que tais atividades podem causar na região, visto que tais atividades utilizam consideráveis quantidades de produtos químicos, que sem o uso e tratamento de forma adequada podem ser disponibilizadas ao meio ambiente, afetando a biodiversidade da região e também a saúde pública a partir dos seus rejeitos.

Visando contribuir com mais dados sobre os efeitos da prática de curtimento de couro realizada pelos curtumes do rio Candeias, atividade potencialmente poluidora e causadora de degradação ambiental (CONAMA, 1997), os resultados obtidos neste estudo indicam que os níveis de cromo em amostras de sedimento e água expostas aos efluentes dos dois curtumes se

encontram dentro dos limites máximos estabelecidos pelo CONAMA, exceto nas amostras coletadas no ponto TA1 no período das águas baixas, que ficaram 1,5 e 6,10 vezes acima do limite máximo permitido para a amostra de água e sedimento, respectivamente (Tabelas 2 e 4). Tais concentrações podem ter sido influenciadas pelo fato da coleta ter sido realizada minutos após ao curtume TA1 ter lançado o efluente no rio, o que acarretou em concentrações fora dos padrões ambientais. A resolução CONAMA n° 430 (CONAMA, 2011) em seu artigo 5° dispõe que o efluente lançado não poderá conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento. Nesse caso, os valores de cromo não poderiam exceder os valores de 50 µg/L e 90 mg/kg para água e sedimento respectivamente, de acordo com os parâmetros estabelecidos de acordo com o enquadramento das águas do rio (classe 2), mesmo que recém lançados. Dessa forma, observa-se um despejo do efluente em desacordo com a legislação ambiental.

O índice de geoacumulação (Igeo) atua como um indicador de poluição que pode ser utilizado em áreas que sofrem descargas de contaminantes, utilizando como referência os valores de *background*. Neste trabalho, o índice de geoacumulação (Tabela 3) indicou haver um aumento dos graus de poluição a partir dos lançamentos dos dois curtumes (TA1 e TA2). Os pontos CR1, CR2 e CR3 em ambos os períodos de coleta apresentaram Igeo grau 0 (praticamente não poluído), o que era esperado pelo fato de teoricamente tais pontos não serem afetados pelos despejos dos curtumes. No período de enchente os pontos TA1, CR5 e CR7 apresentaram Igeo grau 1 (não poluído a moderadamente poluído), enquanto os pontos CR4, TA2 e CR6 apresentaram Igeo grau 2 (moderadamente poluído) no mesmo período de coleta. Por outro lado, no período das águas baixas, além de CR1, CR2 e CR3, os pontos CR5 e CR7 também apresentaram Igeo grau 0 (praticamente não poluído) e os demais pontos (CR4, TA2 e CR6) apresentaram Igeo grau 1 (não poluído a moderadamente poluído). A exceção foi o ponto TA1 que apresentou Igeo grau 6 (extremamente poluído). Observa-se que os índices de geoacumulação diminuíram em um grau a partir dos pontos dos curtumes (exceto TA1) de um período de coleta a outro, e tal comportamento será discutido adiante.

Em relação ao MPS, os valores de cromo no período de enchente oscilaram ao longo do percurso da área de estudo (Tabela 5). Essa oscilação de concentrações, a princípio parece estar ligada ao fluxo do rio no período de enchente, fazendo que o MPS tenha uma dinâmica mais intensa, em comparação com o fluxo do período de águas baixas. Observa-se que os valores de cromo obtidos à montante dos lançamentos de efluentes, durante o período de enchente, são maiores que os valores obtidos nos pontos de lançamentos de efluentes e nos pon-

tos à jusante. Tal fato pode estar ligado ao processo de extração de areia realizada por algumas dragas que operam na região. Tal atividade pode estar ressuspensando o particulado sedimentado no fundo do rio e, conseqüentemente, ressuspensando o cromo aderido ao particulado para a coluna d'água, o que reflete em concentrações maiores de cromo no MPS na área de montante.

Por outro lado, as concentrações de cromo no MPS coletados no período de águas baixas tiveram um aumento significativo comparado aos valores obtidos durante a enchente. Tal fato pode estar relacionado com as alterações hidrológicas do rio nesse período como as diminuições de volume de água, vazão e a concentração de MPS, que conseqüentemente, afetam o poder de diluição do rio. No período de enchente, o rio sofre a influência da lixiviação das suas margens pelas águas das chuvas, que levam para o rio maior quantidade de particulado, fazendo com que o cromo e outros metais sejam diluídos pelo aumento da concentração do MPS na coluna d'água, de tal forma, que a concentração média de MPS na coluna d'água no período de enchente foi de 34,0 mg/L (peso seco), enquanto no período de águas baixas, a concentração foi de 19 mg/L (peso seco).

O rio Candeias, durante a coleta no período de enchente, apresentou uma vazão de 161 m³.s⁻¹, enquanto na coleta realizada no período de águas baixas, apresentou uma vazão de 102 m³.s⁻¹, sendo que o pico entre esse período foi de 1211 m³.s⁻¹ em março de 2014, após uma enchente atípica que afetou os rios amazônicos, sendo que para este período a média histórica é de 894 m³.s⁻¹. (ANA, 2015). Dessa forma, tal vazão pode ter promovido uma remobilização do sedimento de fundo contaminado por cromo, removendo-o da área afetada e transportando-o sentido foz do rio, o que conseqüentemente acarretou na diminuição dos graus de poluição na maioria dos pontos de coleta no período de águas baixas, de acordo com os índices de geoacumulação obtidos neste estudo.

Na comparação das concentrações de cromo obtidas em cada período de coleta (enchente e águas baixas), foi verificado no sedimento que não houve uma diferença significativa dos valores do metal entre os dois períodos, porém, o índice de geoacumulação mostra que os índices obtidos No período de águas baixas foram diminuídos em um grau em relação a enchente. Apesar de mostrar valores descritivos maiores no período de águas baixas em relação ao período de enchente, a matriz água não apresentou uma diferença significativa dos valores entre os dois períodos de acordo com o teste estatístico aplicado. Por outro lado, no MPS foi observado um aumento significativo do cromo no período de águas baixas. É sabido que o

cromo (na fase trivalente) quando presente na coluna d'água, se adere ao material particulado em suspensão e pode sofrer deposição ou pode se manter mais tempo na coluna d'água, sendo tais comportamentos fortemente influenciados pelo fluxo da água (DOMINIK et al., 2007).

Dessa forma, os dados parecem indicar que no período de águas baixas, devido a diminuição de vazão, volume e concentração de MPS na coluna d'água, o transporte de cromo se mostra reduzido, fazendo com que suas concentrações aumentem no MPS, enquanto na enchente, o comportamento se mostra o inverso. Os estudo se mostra limitado nesse quesito baseando-se em indícios e na literatura, devido não ter sido realizada uma análise na fração dissolvida de água, pelo fato do laboratório até o momento da análise não ter padronizado uma técnica analítica altamente sensível para quantificar o metal nessa fase, o que permitiria avaliar o coeficiente de distribuição de cromo, e consequentemente, o transporte desse metal na área de estudo com clareza. Outra limitação que este estudo também apresentou foi o baixo número de coletas realizadas, sendo que o ideal seria de pelo menos quatro coletas durante o ano, para que fossem representadas as quatro fases do regime fluvial do rio (águas baixas, enchente, águas altas e vazante). Incrementando essa discussão, Rodrigues et al. (2009) observaram que nos rios Feitoria e Cadeia (RS) as concentrações críticas de cromo na coluna d'água desses rios afetados por curtumes, ocorreram no mês de menor vazão do rio e que no período de maior vazão, as concentrações na coluna d'água diminuíram, comportamento observado também neste estudo, e consequentemente o fluxo diário de cromo (transporte) aumentou.

Um achado interessante neste estudo, foi o aumento das concentrações de cromo no MPS, água e sedimento de fundo, tanto no período de enchente como de águas baixas, do ponto CR6 (foz do rio Preto) em relação ao CR5. Isso pode indicar que a região (área de confluência) seja uma zona de acelerada deposição sedimentar, pois o particulado do rio Candeias (água clara), que traz aderido consigo o cromo de origem natural e dos efluentes, acaba ficando retido na região pelo fato da desembocadura do rio Preto (água preta) atuar como barreira física ao fluxo do rio Candeias devido às diferenças físico-químicas de cada rio, como pH e temperatura, que não permitem a mistura de suas águas (FRANZINELLI, 2011; SIQUEIRA & APRILE, 2012). Tal comportamento pode estar contribuindo para essa elevação de concentração de cromo no ponto CR6 em relação ao CR5. O mesmo comportamento foi observado por Dominik et al. (2007), que verificaram que em áreas de diminuição de fluxo (reservatórios e confluência de rios) o cromo aderido ao particulado era removido da coluna d'água via sedimentação, o que poderia causar um impacto ambiental localizado.

Realizando uma comparação em ordem cronológica aos estudos pretéritos realizados na sub-bacia do rio Candeias, Rodrigues (2006) encontrou valores de cromo em sedimento de fundo que chegavam a 13,39 mg/kg à jusante dos lançamentos. Martins (2009), na região onde neste trabalho foi denominado TA1, encontrou valores de cromo que chegavam a 33,64 mg/kg no período de águas baixas, enquanto neste estudo no mesmo ponto foram encontrados os valores 14,50 e 549,32 mg/kg nos períodos de enchente e águas baixas, respectivamente. Também no período de águas baixas, Baptista (2012) encontrou um valor médio de 212,38 µg/L ($\pm 666,29$ µg/L) de cromo em águas superficiais do rio Candeias, sendo que neste estudo, o valor máximo encontrado foi de 74,59 µg/L no ponto TA1. Os resultados desses estudos mostram a variabilidade das concentrações de cromo nas matrizes ambientais ao longo do tempo, com uma tendência de enriquecimento do metal. Tal variabilidade pode estar estritamente relacionada com a intensidade de produção dos dois curtumes, que consequentemente vai afetar a quantidade de efluente produzido e despejado no rio.

Observando os dados obtidos neste estudo, percebe-se que o rio Candeias possui uma resiliência no qual permite diluir as concentrações elevadas de cromo e outros poluentes lançadas pelos curtumes, no qual tem influência dos pulsos de inundações do rio. Porém, surgem questionamentos sobre tal comportamento como: Quais serão os destinos do cromo após os eventos de inundação?

Pereira et al. (2012) discutem a possibilidade do cromo ser transportado para locais distantes dos pontos de lançamentos e afetar corpos hídricos sem ligações com curtumes, a partir do contato das águas durante o período de cheia, e também por serem transportados via água subterrânea. A última possibilidade é ainda mais preocupante, pelo fato da grande parte da população amazônica ter como fonte de água os poços rasos. Baseado nisso, os achados de Baptista (2012) mostram que a população residente próxima dos curtumes do rio Candeias, apresentam maiores concentrações de cromo na urina que uma população não afetada por curtumes. Mesmo não apresentando diferença estatisticamente significativa, os valores estão associados ao tempo de residência e com o passar dos anos poderá haver diferença.

Além disso, o peixe também pode ser outro transportador do metal para outros rios e também para o homem, visto que durante as coletas foi comum observar ribeirinhos pescando, até mesmo onde era despejado os efluentes. Sousa et al. (2015) verificaram que algumas espécies de peixes na bacia do rio Madeira apresentam níveis de cromo em seus tecidos acima do permitido para consumo. Os autores atribuem os altos valores de cromo aos despejos de

esgotos e também de curtumes, visto que algumas espécies migram dos tributários, entre eles o rio Candeias, para o rio Madeira no período de reprodução (Piracema).

Outro destino também pode ser os meandros do rio. O rio Candeias é um rio sinuoso, o que possibilita a presença de meandros. Nessas áreas, a velocidade do fluxo do rio é diminuída, o que possibilita uma maior deposição de material particulado (DOMINIK et al., 2007). Dessa forma, o MPS que passa pela área de lançamento dos efluentes e traz consigo aderido o cromo, pode estar se depositando nesses meandros, possibilitando um enriquecimento de cromo nessas regiões.

Na tentativa de observar os efeitos da maior concentração de cromo, obtida no sedimento deste estudo, sobre a comunidade de bactérias, a Figura 18 mostra que as curvas de produção de metano diferem. Observa-se que a curva Sd+Ld é maior que as demais, sendo o maior ponto da curva igual a 15,72 mL de metano, e tal resultado era esperado pelo fato de ser adicionado somente substrato (alimento) para as bactérias, o que resultou em uma produção maior de biogás. Por outro lado, a curva Sd+Ld+Cr se apresentou menor que as demais, sendo o maior ponto da curva igual a 13,23 mL de metano. A curva Sd serviu como um controle, para demonstrar se as amostras de sedimento apresentavam algum tipo de atividade sem a adição de lodo no qual seu maior ponto na curva foi igual a 14,37 mL de metano, indicando que tal comportamento acontece.

Diante disso, os resultados indicam que a concentração de 549,33 mg/kg provoca um efeito negativo sobre a atividade bacteriana residente no sedimento de fundo, ou seja, diminui a taxa de degradação de matéria orgânica e consequentemente diminui a produção bacteriana de metano. Tal efeito é preocupante, pelo fato de comprometer a degradação da própria matéria orgânica lançadas pelos curtumes que, consequentemente, podem alterar as características físico-químicas da água. Apesar de ter sido um estudo realizado em bancada com o uso de efluente sintético e sedimento de lago, é necessário que tal técnica seja realizada com amostras reais dos sedimentos do rio Candeias, para verificar se tal técnica pode ser utilizada como uma ferramenta de avaliação de impacto causado pelos curtumes.

As bactérias apresentam distintos comportamentos quando expostas ao lodo de curtume e as altas concentrações de cromo. Castilhos et al. (2000) avaliaram a atividade microbiana em solo exposto a lodo de curtume e a cromo hexavalente. Os resultados desse estudo mostraram que a atividade microbiana, principalmente de bactérias e fungos, aumentou com a adição de lodo de curtume contaminado com cromo trivalente. Por outro lado, a adição de

cromo hexavalente causou efeito contrário, sendo o tal efeito diminuído com o passar do tempo e com a adição de carbono orgânico (esterco bovino). Tais resultados diferem dos resultados obtidos neste estudo. Pois em Castilhos et al. (2000), a produção de CO₂ foi maior em amostras expostas ao lodo contaminado que em amostras sem adição de lodo, sendo que neste estudo o resultado foi o contrário, em relação a produção de metano. As diferenças de resultados podem estar ligadas aos tipos de bactérias avaliadas em cada estudo e suas respectivas resistências aos efeitos do cromo.

Diante do exposto, observa-se que o rio Candeias apresenta um comportamento de diluição pontual dos valores de cromo oriundos dos curtumes, no qual pode estar ocorrendo a partir do transporte do metal pelos pulsos de inundação do rio, o que pode resultar na dispersão do metal ao longo do rio. Há indícios que os curtumes não estejam promovendo o tratamento adequado dos efluentes, visto que os pontos de despejo, principalmente o ponto TA1, apresentam coloração diferente da água e sedimento, além de um forte odor de matéria orgânica em decomposição.

Portanto, é de extrema importância que os curtumes sigam as normas ambientais estabelecidas e que também haja mais rigidez na fiscalização ambiental por parte dos órgãos ambientais competentes. Pois, não se deve deixar que o rio atinja sua capacidade suporte, para que finalmente seja tomada alguma providência. Além de sua importância ecológica, deve ser levado em consideração a saúde pública, visto que a água do rio é utilizada por grande parte dos ribeirinhos e também pela população de Candeias do Jamari. Dessa forma, são necessários também a realização de estudos relacionados ao fluxo de cromo (entrada e saída), fracionamento, análise de cromo na biota, especiação química, entre outros, para se ter uma clareza sobre o real destino do cromo lançado pelos curtumes.

CONCLUSÃO

1. Os resultados obtidos neste estudo indicam que os valores encontrados nas amostras de água e sedimento de fundo se apresentam dentro dos padrões ambientais, exceto no ponto TA1 na coleta do período de águas baixas. Apesar dos valores se apresentarem em conformidade com os padrões ambientais definidos por legislação, observou-se indícios do despejo de efluente de curtume fora dos padrões estabelecidos pela CONAMA nº430/11;
2. Apesar da maioria dos pontos atenderem aos limites máximos permitidos de cromo, segundo legislação ambiental, foi observado que há um aumento significativo de cro-

mo no MPS durante o período de águas baixas, e que o enriquecimento de cromo no sedimento de fundo é maior no período da enchente de acordo com os índices de geo-acumulação;

3. Os dados indicam que o rio Candeias apresenta um comportamento de diluição dos valores de cromo na coluna d'água, através do transporte do metal durante o período de maiores vazões do rio, enquanto em menores vazões os valores aumentam. Com isso, tal comportamento pode provocar uma dispersão do metal ao longo do rio, aumentando a área afetada pelos lançamentos dos efluentes de curtume;
4. O valor de 549,33 mg/kg de cromo obtido no sedimento de fundo do ponto TA1 durante o período de águas baixas, mostrou que pode afetar a degradação de matéria orgânica por parte das bactérias anaeróbicas residentes no sedimento. O experimento de bancada, mostrou que a atividade metanogênica, foi afetada negativamente em sedimento exposto a efluente sintético com tal concentração, comparada com as de amostras expostas somente a matéria orgânica;
5. Recomenda-se a continuidade dos estudos de dinâmica do cromo na sub-bacia do rio Candeias, ao mesmo tempo que haja uma adequação no tratamento dos efluentes, para que o mesmo se enquadre nas especificações estabelecidas por lei. O rio Candeias é um importante rio que abastece a cidade de Candeias do Jamari e que também atua como um recurso pesqueiro para as famílias tradicionais da região. Dessa forma, contribuir para a melhoria ambiental deste rio, significa também contribuir para a melhoria da saúde pública da população usuária do rio.

REFERÊNCIAS

- ABDI, AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Relatório de acompanhamento setorial indústria de couro**. Março de 2011. Disponível em: <http://www.sistemamodabrasil.com.br/documents/couro_relatorio_acompanhamento_setorial.pdf> acesso em: out. 2014.
- ANA, AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Hidroweb – Sistema de informações hidrológicas. Estação telemétrica Santa Isabel (15550000)**. 2015. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br/>> acesso em: jul. 2015.
- APHA, AWWA & WEF. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 22ª Ed. Washington – EUA: American Public Health Association; 2012. 1360p.
- AQUIM, P. M. **Gestão em curtumes: uso integrado e eficiente da água**. Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2009, 159p.
- ALMAGUER-BUSSO, G.; VELASCO-MARTÍNEZ, G.; CARREÑO-AGUILERA, G.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; TORRES-REYES, E.; ALATORRE-ORDAZ, A. A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and eletrochemical processes. **Electrochemistry Communications**, 11, 1097-1100, 2009.
- BAPTISTA, F. P. **Avaliação da exposição ambiental ao cromo na população residente no entorno de curtumes em Rondônia**. Mestrado em Ciências da Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, RJ. 2012, 114p.
- BASEGIO, T.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C. P. Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, 2251-2259, 2002.
- BEAUMONT, J. J.; SEDMAN, R. M.; REYNOLDS, S. D.; SHERMAN, C. D.; LI, L. H.; HOWD, R. A.; SANDY, M. S.; ZEISE, L.; ALEXEEFF, G. V. Cancer mortality in a chinese population exposed to hexavalent chromium in drinking water. **Epidemiology**, 19(1), 12-23, 2008.
- BHATTACHARYA, P.; ROY, A.; SARKAR, S.; GHOSH, S.; MAJUMDAR, S.; CHAKRABORTY, S.; MANDAL, S.; MUKHOPADHYAY, A.; BANDYOPADHYAY, S. Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery. **Water Resources and Industry**, 3, 48-62, 2013.
- BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, state of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 81 (2), 227-242, 2009.
- BRINDHA, K.; ELANGO, L. Impact of tanning industries on groundwater quality near a metropolitan city in India. **Water Resources Management**, 26(6), 1747-1761, 2012.
- CALLEGARI-JACQUES, S. **Bioestatística, Princípios e Aplicações**. 1. Ed. Artmed, 2003, 264p.
- CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURTI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 34 (3-4), 2003.

- CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; CASTILHOS, R. M. V. Atividade microbiana em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Agrociência**, 6(1), 71-76, 2000.
- CEDERKVIST, K.; INGVERTSEN, S. T.; JENSEN, M. B.; HOLM, P. E. Behaviour of chromium (VI) in stormwater soil infiltration systems. **Applied Geochemistry**, 35, 44-50, 2013.
- CÉSAR, R.; COLONESE, J.; SILVA, M.; EGLER, S.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; POLIVANOV, H. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. **Geochimica Brasiliensis**, 25(1), 35-45, 2011.
- CHATTOPADHYAY, B; AICH, A.; MUKHOPADHYAY, S. K. Chromium in the tanning industry: An odyssey from cradle to grave. **Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists**, 96 (4), 133-140, 2012.
- CHOWDHURY, M.; MOSTAFA, M. G.; BISWAS, T. K.; SAHA, A. K. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. **Water Resources and Industry**, 3, 11-22, 2013.
- CICB, CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DO BRASIL. **Exportações brasileiras de couros e peles, 2014**. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2015/01/TOTAL-VR-DEZ14.pdf>> acesso em: mar. 2015.
- CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº237, de 19 de dezembro de 1997**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>> acesso em: out. 2015.
- CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> acesso em: mar. 2015.
- CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> acesso em: out. 2015.
- CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº454, de 1 de novembro de 2012**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>> acesso em: mar. 2015.
- CONCEIÇÃO, D.; JACQUES, R.; BENTO, F.; SIMONETTI, S.; SELBACH, P.; CAMARGO, F. Redução de cromo hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com cromo. **Ciência Rural**, 37(6), 1661-1667, 2007.
- DOMINIK, J.; VIGNATI, D. A. L.; KOUKAL, B.; PEREIRA DE ABREU, M. H.; KOTTELAT, R.; SZALINSKA, E.; BAS, B.; BOBROWSKI, B. Speciation and environmental fate of chromium in rivers contaminated with tannery effluents. **Engineering in Life Sciences**, 7(2), 155-169, 2007.
- DOS SANTOS, V. C. G.; SALVADO, A. P. A.; DRAGUNSKI, D. C.; PERARO, D. N. C.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. **Química Nova**, 35(8), 1606-1611, 2012.

FRANZINELLI, E. Características morfológicas da confluência dos rios Negro e Solimões (Amazonas, Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, 41(4), 587-596, 2011.

FREITAS, E. A. **Estudo comparativo das características do couro e efluente bruto de processo de curtimento convencional versus processo com reciclagem direta de banho de curtimento**. Mestrado em tecnologia ambiental da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande, MS. 2007, 55p.

GEBRU, H. TADESSE, N.; KONKA, B. Impact of waste disposal from tannery on surface and groundwater, Sheba leather factory near Wurko, Tigray, Northern Ethiopia. **International Journal of Earth Sciences and Engineering**, 5(4), 665-672, 2012.

GODECKE, M. V.; RODRIGUES, M. A. S.; NAIME, R. H. Resíduos de curtumes: estudos das tendências de pesquisa. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, 7 (7), 1357-1378, 2012.

GOMES, L.; TROIANI, E. P.; NOZAKI, J. Analysis of the environmental impact on a stream: is only tannery to blame? **Environmental Monitoring and Assessment**, 173, 489-498, 2011

GONÇALVES, E. **Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo**. Mestrado em qualidade ambiental do Centro Universitário Feevale. Novo Hamburgo, RS. 2007, 110p.

GUPTA, K.; GAUMAT, S.; MISHRA, K. Chromium accumulation in submerged aquatic plants treated with tannery effluent at Kanpur, India. **Journal of Environmental Biology**, 32, 591-597, 2011.

HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, 168, 1035-1040, 2009.

HOCH, A. L. V.; PRADO, M.; FRANCO, M. L. R. S.; SCAPINELLO, C.; FRANCO, N. P.; GASPARINO, E. Ação de diferentes curtentes utilizados no curtimento de peles de coelhos: testes físico-mecânicos dos couros. **Acta scientiarum**, 31(4), 411-415, 2009.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Ano 2014. Disponível em:

<<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/default.asp?t=1&z=t&o=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1&u7=1&u8=1&u9=1&u10=1&u11=1&u12=3&u13=1&u14=26674&u15=1&u16=1&u17=1&u1=11>> acesso em: mar. 2015.

JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F. Desempenho analítico de laboratórios prestadores de serviço na determinação de metais em água. **Química Nova**, 32(4), 1083-1088, 2009.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; JHAN, G. N. Chromium contamination in sediments, vegetation and fish caused by tanneries in the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of Total Environment**, 207(1), 1-11, 1997.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, 22(1), 47-52, 1998.

KUMAR, M. S.; PRAVEENKUMAR, R.; ILAVARASI, A.; RAJESHWARI, K.; THAJUD-DIN, N. Oxidative stress response and fatty acid changes associated with bioaccumulation of

chromium [Cr(VI)] by a freshwater cyanobacterium *Chroococcus* sp. **Biotechnology Letters**, 34(2), 247-251, 2012.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova**, 25(5), 753-756, 2002.

MALIK, N.; BISWAS, A. K.; RAJU, C. B. Plankton as an indicator of heavy metal pollution in a freshwater reservoir of Madhya Pradesh, India. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 90(6), 725-729, 2013.

MARTINS, D. O. S. **Análise das condições ambientais da sub-bacia hidrográfica do rio Candeias, a partir de elementos-traço e parâmetros físico-químicos**. Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente da Universidade Federal de Rondônia. Porto Velho, RO. 2009, 78p.

MÉNDEZ-FERNÁNDEZ, L.; MARTÍNEZ-MADRI, M.; RODRIGUEZ, P. Toxicity and critical body residues of Cd, Cu, and Cr in the aquatic oligochaete *Tubifex tubifex* (Muller) based on lethal and sublethal effects. **Ecotoxicology**, 22, 1445-1460, 2013.

MICHAILOVA, P.; SZAREK-GWIAZDA, E.; KOWNACKI, A. Effect of contaminants on the genome of some species of genus *Chironomus* (Chironomidae: Diptera) live in sediments of Dunajec river and Czorsztyn reservoir. **Water, Air and Soil Pollution**, 202, 245-258, 2009.

MISHRA, A. K.; MOHANTY, B. Chronic exposure to sublethal hexavalent chromium affects organ histopathology and serum cortisol profile of a teleost, *Channa punctatus* (Bloch). **Science of the Total Environment**, 407, 5031-5038, 2009.

MUFARREGE, M. M.; HADAD, H. R.; DI LUCA, G. A.; MAINE, M. A. Metal dynamics and tolerance of *Typha domingensis* exposed to high concentrations of Cr, Ni and Zn. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 105, 90-96, 2014.

MYERS, C. R. The effects of chromium (VI) on the thioredoxin system: implications for redox regulation. **Free Radical Biology and medicine**, 52, 2091-2107, 2012.

NAGPURE, N. S.; SRIVASTAVA, R.; KUMAR, R.; KUSHWAHA, B.; SRIVASTAVA, S. K.; KUMAR, P.; DABAS, A. Assessment of genotoxic and mutagenic potential of hexavalent chromium in the freshwater fish *Labeo rohita* (Hamilton, 1822). **Drug and Chemical Toxicology**, Early online, 1-7, 2014.

O'FLAHERTY, E. J. Chromium as an essential and toxic metal. **Scandinavian Journal of Working Environmental Health**, 19 (suppl. 1), 124-125, 1993.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. CETESB, São Paulo, 2005, 76p.

PENTILLÄ, A. **Initialization of the Oxitop® system for biogas production tests**. Degree Programme in Environmental Engineering, TAMK University of Applied Sciences, Finland, 2009, 51p.

PAWLIKOWSKI, M.; SZALINSKA, E.; WARDAS, M.; DOMINIK, J. Chromium originating from tanneries in river sediments: a preliminary investigation from the Upper Dunajecriver (Poland). **Polish Journal of Environmental Study**, 15 (6), 885-894, 2006.

- PEREIRA, C. D.; TECHY, J. G.; GANZAROLLI, E. M.; QUINAIÁ, S. P. Chromium fractionation and speciation in natural waters. **Journal of Environmental Monitoring**, 14, 1559-1564, 2012
- PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M.; LACERDA, L. D.; VAN WEERELT, M.; CARBONELL, N. Chromium in water, suspended particles, sediments and biota in the Irajá river estuary. **Environmental Pollution**, 4, 193-205, 1982.
- QIAN, H.; SUN, Z.; SUN, L.; JIANG, Y.; WEI, Y.; XIE, J.; FU, Z. Phosphorus availability changes chromium toxicity in the freshwater alga *Chlorella vulgaris*. **Chemosphere**, 93, 885-891, 2013.
- RAO, J. R.; CHANDRABABU, N. K.; MURALIDHARAN, C.; NAIR, B. U.; RAO, P. G.; RAMASAMI, T. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. **Journal of Cleaner production**, 11, 591-599, 2003.
- RAWAT, M.; RAI, J. N. Monitoring of microbiological attributes of soil and groundwater exposed to metal industrial effluents. **Clean – Soil, Air, Water**, 41(11), 1108-1115, 2013.
- RIBEIRO, D. V.; YUAN, S. Y.; MORELLI, M. R. Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland. **Química Nova**, 34(6), 979-983, 2011.
- RODRIGUES, L. C. **Diagnóstico da presença de cromo no rio Candeias oriundo dos curtumes**. Bacharelado e licenciatura em Química da Universidade Federal de Rondônia. Porto Velho, RO. 2006.
- RODRIGUES, M. L. K.; KOLLER, D. K.; GUERRA, T.; FORMOSO, M. L. L. Avaliação do risco toxicológico à saúde humana associado ao incremento do fluxo de cromo antrópico em segmentos fluviais afetados por curtumes. **Pesquisas em Geociências**, 36(2), 149-164, 2009.
- RONDÔNIA. **Produção e exportação de carne batem novos recordes**. Dezembro 2014 Disponível em: <<http://www.rondonia.ro.gov.br/2014/12/35084/>> acesso em: mar. 2015.
- RONDÔNIA. **Rondônia tem condições de exportar mais couro, móveis e grãos, revela Agência Nacional de Exportações**. Março 2015. Disponível em: <<http://www.rondonia.ro.gov.br/2015/03/45282/>> acesso em: mar. 2015.
- RYU, J.; KHIM, J. S.; KANG, S. G.; KANG, D.; LEE, C.H.; KOH, C. H. The impact of heavy metal pollution gradients in sediments on benthic macrofauna at population and community levels. **Environmental Pollution**, 159(10), 2622-2629, 2011.
- SHARMILA, S.; REBECCA, L. J. A comparative study on the degradation of leather industry effluent by marine algae. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, 25(2), 46-50, 2014.
- SILVA, C. S. **Determinação de cromo hexavalente no ambiente de trabalho de galvanoplastias e em fluido biológico de trabalhadores**. Mestrado em química analítica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 1991, 143p.
- SIOLI, H. A limnologia e a sua importância em pesquisas da Amazônia. **Amazoniana**, 1, 11-35, 1965.

SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F. M. Distribuição de mercúrio total em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica – Brasil. **Acta Amazônica**, 42(2), 259-268, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª edição, Ed. Pioneira, São Paulo, 2005. 1124p.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. **Desalination**, 164, 249-259, 2004.

SOUSA, E. A.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, M. H.; COSTA JÚNIOR, W. A.; LAUTHARTTE, L. C.; MUSSY, M. H.; HOLANDA, I. B. B.; BASTOS, W. R. Assessment of trace metals in Amazonian fish exposed to untreated urban sewage: high chromium concentrations in fish tissues. **Revista Ambiente & Água**, 10(3), 499-509, 2015.

SUBOTIC, S.; SPASIC, S.; VISNJIC-JEFTIC, Z.; HEGEDIS, A.; KRPO-CETKOVIC, J.; MICKOVIC, B.; SKORIC, S.; LENHARDT, M. Heavy metal and trace element bioaccumulation in target tissues of four edible fish species from the Danube river (Serbia). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 98, 196-202, 2013.

SZALINSKA, E.; DOMINIK, J.; VIGNATI, D. A. L.; BOBROWSKI, A.; BAS, B. Seasonal transport pattern of chromium (III and VI) in a stream receiving wastewater from tanneries. **Applied Geochemistry**, 25, 116-122, 2010.

TEIXEIRA, K. R. G.; GONÇALVES FILHO, L. A. R.; CARVALHO, E. M. S.; ARAÚJO, A. S. F.; SANTOS, V. B. Efeito da adição de lodo de curtume na fertilidade do solo, nodulação e rendimento de matéria seca do caupi. **Ciência e Agrotecnologia**, 30(6), 1071-1076, 2006.

VASCONCELOS, J. H. A.; PÁSCOLI, L. A. **Valoração do tratamento de efluentes de um curtume**. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Presidente Prudente, SP. 2011, 109p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 6. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2004, 243p.